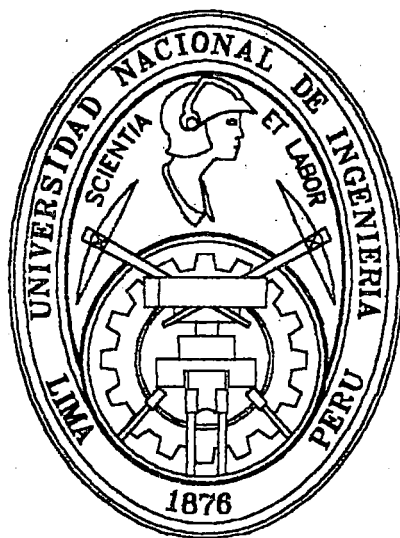


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Sección de Post-grado**



Tesis para optar el Grado de Doctor en Ciencias, Mención:  
Física (Doctorado cooperativo: Universidad Nacional de  
Ingeniería, Perú – Universidad de Uppsala, Suecia)

Titulada:

**PROPIEDADES FOTOELECTROQUÍMICAS Y FÍSICAS DE  
ELECTRODOS DE ÓXIDO DE TITANIO PREPARADOS  
POR “SPUTTERING”**

*UNA NUEVA OPCIÓN PARA CÉLULAS SOLARES  
SENSIBILIZADAS*

presentada por:

**Mónica Marcela Gómez León**

2001

Digitalizado por:

Consortio Digital del  
Conocimiento MebLatam,  
Hemisferio y Dalse

<b>CONTENIDO</b> .....	<i>i</i>
<i>Resumen</i> .....	<i>iv</i>
<i>Prefacio</i> .....	<i>vi</i>
<i>Agradecimientos</i> .....	<i>ix</i>
<i>Lista de símbolos</i> .....	<i>x</i>
<i>Lista de acrónimos y abreviaciones</i> .....	<i>xiii</i>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1.    Apreciación global</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2.    Radiación solar</b> .....	<b>1</b>
<b>1.3.    Las células solares sensibilizadas–Notas históricas</b> .....	<b>5</b>
<b>1.4.    Enfoque de este trabajo</b> .....	<b>7</b>
<b>Referencias</b> .....	<b>8</b>
<b>2. CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS POR LA TÉCNICA DE “SPUTTERING”</b> .....	<b>10</b>
<b>Referencias</b> .....	<b>15</b>
<b>3. PRINCIPIOS DE UNA CÉLULA SOLAR CONVENCIONAL Y UNA SENSIBILIZADA</b> .....	<b>16</b>
<b>3.1.    Célula solar convencional</b> .....	<b>16</b>
<b>3.2.    Célula solar sensibilizada</b> .....	<b>22</b>
2.2.1. El óxido de titanio .....	22
2.2.2. El electrolito .....	23
2.2.3. El colorante - N3 .....	25
<b>Referencias</b> .....	<b>28</b>
<b>4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b> .....	<b>31</b>
<b>4.1.    Preparación de las películas</b> .....	<b>31</b>
4.1.1. “Sputtering”: Fundamentos .....	31
4.1.2. “Sputtering reactivo de corriente directa con magnetron” .....	32
4.1.3. Sistema de “sputtering” empleado en el presente trabajo .....	34
<b>4.2.    Caracterización física de las películas</b> .....	<b>35</b>
4.2.1. Medidas de espesor de las películas .....	35
4.2.2. Difracción de rayos X .....	37
4.2.3. Microscopía de fuerza atómica .....	38
4.2.4. Microscopía electrónica de barrido .....	39
4.2.5. Microscopía electrónica de transmisión .....	40

4.2.6. Medidas ópticas.....	43
4.2.7. Medidas de reflectancia infrarroja.....	46
<b>4.3. Determinación de la cantidad de colorante en las películas sensibilizadas.....</b>	<b>47</b>
4.3.1. Medidas de transmitancia – Ley de Lambert-Beer.....	47
4.3.2. Espectroscopía de masas de ion secundario.....	48
<b>4.4. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de películas sensibilizadas y no sensibilizadas.....</b>	<b>50</b>
4.4.1. Voltametría lineal y cíclica.....	50
4.4.2. Medidas de eficiencia solar.....	51
4.4.3. Determinación de la fotocorriente en función del tiempo.....	52
<b>Referencias.....</b>	<b>53</b>
<b>5. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO CON ESPESORES DIFERENTES.....</b>	<b>55</b>
<b>5.1. Preparación de las películas.....</b>	<b>55</b>
<b>5.2. Datos de morfología, rugosidad y porosidad.....</b>	<b>56</b>
<b>5.3. Caracterización estructural y microestructural.....</b>	<b>62</b>
<b>5.4. Estudios electroquímicos, fotoelectroquímicos y de eficiencia solar.....</b>	<b>67</b>
5.4.1. Voltametría lineal y cíclica.....	67
5.4.2. Eficiencia de conversión fotón incidente – corriente.....	69
5.4.3. Eficiencia solar.....	71
5.4.4. Determinación de colorante en las películas sensibilizadas.....	74
<b>Referencias.....</b>	<b>76</b>
<b>6. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO CRECIDAS A DIFERENTES TEMPERATURAS.....</b>	<b>77</b>
<b>6.1. Preparación de las películas.....</b>	<b>77</b>
<b>6.2. Datos de rugosidad.....</b>	<b>78</b>
<b>6.3. Caracterización estructural y microestructural.....</b>	<b>80</b>
<b>6.4. Transmitancia luminosa .....</b>	<b>84</b>
<b>6.5. Estudios fotoelectroquímicos y de eficiencia solar.....</b>	<b>85</b>
6.5.1. Eficiencia de conversión fotón incidente – corriente .....	85
6.5.2. Eficiencia solar y determinación de la cantidad de colorante en películas sensibilizadas.....	86
<b>Referencias.....</b>	<b>89</b>

<b>7. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO DEPOSITADAS A DIFERENTE PROPORCION DE GASES O<sub>2</sub>/Ar.....</b>	<b>90</b>
7.1. Preparación de las películas.....	90
7.2. Caracterización estructural y microestructural.....	91
7.3. Caracterización óptica.....	93
7.4. Estudios fotoelectroquímicos y de eficiencia solar.....	97
7.5. Datos de fotocorriente en función del tiempo.....	100
Referencias.....	103
<b>8. DISCUSIONES.....</b>	<b>104</b>
8.1. Crecimiento de las películas de oxido de titanio.....	104
8.2. Influencia del espesor de las películas en la eficiencia solar.....	109
8.3. Influencia de la temperatura de crecimiento de las películas en la eficiencia solar.....	111
8.4. Influencia de la proposición de gases O <sub>2</sub> /Ar en la eficiencia solar.....	112
Referencias.....	116
<b>9. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS... 118</b>	<b>118</b>
9.1. Conclusiones.....	118
9.2. Sugerencias para trabajos futuros.....	119

## RESUMEN

Esta tesis se dedica básicamente a la caracterización estructural y fotoelectroquímica de películas de óxido de titanio depositadas por la técnica de "sputtering", con el objetivo de explorar sus aplicaciones en células solares sensibilizadas. La sensibilización de las películas de óxido de titanio se llevo a cabo mediante el empleo de un colorante denominado comúnmente como N3, que es una molécula compleja de Ru que posee un gran coeficiente de absorción en el rango visible.

La caracterización de las películas de óxido de titanio se realizó mediante estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica, difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia infrarroja (IR). Las películas mostraron una microestructura especial que se denominó "peniforme". Las propiedades estructurales mostraron una gran dependencia de la temperatura de crecimiento de las películas.

Las propiedades fotoelectroquímicas de las películas fueron evaluadas en sistemas de dos y tres electrodos. El sistema de dos electrodos fue usado para películas sensibilizadas, mientras que el sistema de tres electrodos se uso para películas no sensibilizadas y para los estudios de la dependencia de la fotocorriente en función del tiempo. La cuantificación del colorante se llevo a cabo mediante métodos ópticos y empleando la espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS). Se encontró que la incorporación de 1 colorante en las películas de óxido de titanio fue uniforme excepto cerca del sustrato, donde se observó que la disminución de la porosidad de las películas limitó la absorción de colorante. Cantidades similares de colorante fueron determinadas en películas de espesores similares para películas crecidas por la técnica de "sputtering" y técnicas coloidales.

Los parámetros de crecimiento de las películas de óxido de titanio se modificaron para evaluar su influencia en las células solares constituidas por las mismas películas. Se encontró que:

- mayor espesor brinda mayor eficiencia para películas de espesores comprendidos entre 0.15 y 10  $\mu\text{m}$
- en el rango de temperatura ambiente a 300°C, la eficiencia solar se presenta para el dispositivo constituido por la película de óxido crecida a 250°C.
- una estequiometría adecuada se alcanzó para una película crecida a una proporción de gases  $\text{O}_2/\text{Ar}$  gas igual a 0.064.

Se obtuvo una eficiencia solar de ~7% para una película de 10  $\mu\text{m}$  de espesor, usando un electrolito de 0.5 LiI/0.05 M  $\text{I}_2$  y 0.5 M 4-ter butil-piridina en 3-metoxi-propionitril, evaluando un área activa de 0.30  $\text{cm}^2$  y usando un contra electrodo platinado.

Se aplicó un modelo de dispersión convencional para interpretar el transporte de carga en las películas depositadas con diferentes proporciones de  $\text{O}_2/\text{Ar}$  y se calculó de el coeficiente de difusión fue de aproximadamente  $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

## PREFACIO

El presente trabajo se realizó en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería en Perú y el departamento de Física del Estado Sólido de la Universidad de Uppsala en Suecia entre los años de 1997-2000 bajo la supervisión de Dr. Claes-Göran Granqvist de Suecia y el Dr. Walter Estrada de Perú. La mayor parte del trabajo experimental se realizó en Suecia.

Esta tesis doctoral presentada bajo un programa “sandwich” programa, es la numero seis en consecutivamente desde que la cooperación de entre la Universidad Nacional de Ingeniería y la Universidad de Uppsala empezó hace poco mas de 10 años.

El tema trata sobre las propiedades físicas y fotoelectroquímicas de las películas de óxido de titanio depositadas por “sputtering” para su aplicación en células solares.

La presenta tesis se basa en las siguientes publicaciones. Todas las copias se ha realizado con el permiso de las editoriales.

***I. Photoelectrochemical studies of dye-sensitized polycrystalline titanium oxide thin films prepared by sputtering***

M. Gómez, J. Rodríguez, S. -E. Lindquist and C.G. Granqvist.

*Thin Solid Films* 342 (1999) 148-152.

***II. Photoelectrochemical effect in dye sensitized, sputter deposited Ti oxide films: The role of thickness-dependent roughness and porosity***

M. Gómez, J. Rodríguez, S. Tingry, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist and C.G. Granqvist.

*Solar Energy Mater. Solar Cells* 59 (1999) 277-287.

***III. Reactively sputter-deposited titanium oxide coatings with parallel penniform microstructure***

J. Rodríguez, M. Gómez, J. Lu, E. Olsson and C.G. Granqvist.

*Adv. Mater.* 12 ( 2000) 341-343.

- IV. *Nanocrystalline Ti-oxide based solar cells made by sputter deposition and dye sensitization: Efficiency versus film thickness***  
M. Gómez, E. Magnusson, E. Olsson, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist and C.G. Granqvist.  
*Solar Energy Mater. Solar Cells* 62 (2000) 259-263.
- V. *Dye-sensitized nanocrystalline Ti-oxide-based solar cells prepared by sputtering: Influence of the substrate temperature during deposition***  
M.M. Gómez, J. Lu, J.L. Solis, E. Olsson, A. Hagfeldt, and C.G. Granqvist.  
*J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8712-8718.
- VI. *High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on sputter deposited Ti oxide films***  
M.M. Gómez, J. Lu, E. Olsson, A. Hagfeldt, and C.G. Granqvist.  
*Solar Energy Mater. Solar Cells* 64 (2000) 385-392.
- VII. *High light-to-energy conversion efficiency for nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films made by sputter deposition***  
M.M. Gómez, J. Lu, E. Olsson, and C.G. Granqvist.  
*Conference proceeding, EUROSUN 2000, Copenhagen, June 19-22, 2000.*
- VIII. *Dye-sensitized sputtered titanium oxide films for photovoltaic applications: Influence of the O<sub>2</sub>/Ar gas flow ratio during the deposition***  
M.M. Gómez, N. Beermann, J. Lu, E. Olsson, A. Hagfeldt, G.A. Niklasson and C.G. Granqvist.  
*In manuscript.*

## **COMENTARIOS DE MI PARTICIPACION EN LAS PUBLICACIONES**

Preparé todas las películas y realice todos los experimentos, medidas e interpretaciones, excepto las medidas de AFM, TEM and SIMS.



## PUBLICACIONES RELACIONADAS Y NO INCLUIDAS EN LA TESIS

*Photoelectrochemical properties of polycrystalline Ti oxide thin films prepared by sputtering*

M. Gómez, J. Rodríguez, S.-E. Lindquist and C.G. Granqvist.

*Conference proceeding, EUROSUN 1998, Slovenia, September 14-17, 1998.*

*Improved electrochromic films of NiO<sub>x</sub> and WO<sub>x</sub>P<sub>y</sub> obtained by spray pyrolysis*

M. Gómez, A. Medina and W. Estrada

*Solar Energy Mater. Solar Cells 64 (2000) 297-309*

*Alternating current characterization of sputter deposited Ti oxide films*

J. Rodríguez, M. Gómez, G.A. Niklasson and C.G. Granqvist

*J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) 24-27*

*Thickness dependence of the optical properties of sputter deposited Ti oxide films*

J. Rodríguez, M. Gómez, J. Ederth, G.A. Niklasson and C.G. Granqvist

*Thin Solid Films 365 (2000) 119-125.*

*Sputter deposited Ti oxide films used for photo-electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol: influence of the deposition conditions*

J. Rodríguez, M. Gómez, G.A. Niklasson, S.-E. Lindquist, and C.G. Granqvist

*J. Mater. Sci. To be published.*

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar deseo agradecer a todo aquel que me brindó de alguna manera su apoyo en el transcurso de todo este trabajo.

En especial mi agradecimiento a mis asesores Claes-Göran Granqvist en Suecia y Walter Estrada in Perú, por su apoyo constate.

Mi trabajo en Suecia se realizó básicamente en dos grupos de investigación: Física del Estado Sólido y Físico Química. De la división de Física del Estado Sólido deseo agradecer a Gunnar Niklasson y Arne Roos por siempre estar dispuestos compartir sus conocimientos y experiencias en física. Y de la división de Físico Química estoy muy agradecida a Anders Hagfeldt, quien contribuyó mucho para la culminación de este trabajo; Sten-Eric Lindquist por su apoyo, especialmente al inicio del trabajo, así también deseo agradecer a Karin Keis, a Gerrit Boschloo, Niclas y a Eva Magnusson.

Un agradecimiento especial para Ulf Södervall por su ayuda con las medidas de SIMS, a Nils Olov por su apoyo con las medidas de XRD, y a Jun Lu por colaboración con la información de TEM.

Agradezco a la gente de la Facultad de Ciencias de mi universidad que me apoyaron y alentaron, en especial a Manfred Horn por sus valiosos comentarios durante mi estadía en Perú, y a Juan por el agradable tiempo de trabajo que pasamos en Suecia

Un especial agradecimiento a Lennart Hasselgren y a la gente del ISP por siempre estar dispuestos a cooperar.

Mi eterna gratitud a mi familia, especialmente mi padres, Marta y Armando.

Finalmente mi profundo agradeciendo a José por siempre brindarme su amor y cariño.

Este trabajo fue económicamente financiado por el International Science Programs in Physics de la Universidad de Uppsala.

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Latin symbols

$a$	area
$A$	(a) absorbance (b) anatase structure of the titanium oxide
$B$	broadening of the diffraction line
$\overline{B}$	magnetic field
$c$	speed of light
$C$	fraction of surface covered by viologen molecules
$C_t$	temperature dependent constant
$\text{CuK}_\alpha$	K radiation of Cu [1.54] (Å)
$d$	(a) film thickness (b) interplanar distance
$dn$	series of films deposited with different thicknesses ( $n = 1,2,3,4$ )
$D$	diffusion coefficient
$D_{\text{red}}$	density of occupied states
$D_{\text{ox}}$	density of empty states
$D_n$	diffusion constant of electrons in <i>p</i> -region
$D_p$	diffusion constant of holes in <i>n</i> -region
$D_{4h}^{14}$	space group of rutile
$e^-$	electron
$\overline{E}$	electric field
$E_{\text{red/ox}}$	redox potential of redox couple
$E_F$	Fermi level
$E_g$	band gap energy
$E_p$	polaron binding energy
$E_u$	infrared mode
$F$	Faraday's constant
$F_L$	Lorentz force
$g$	grain crystal size, at half its maximum intensity (rad)
$G_{sc}$	solar constant [1353] ( $\text{W/m}^2$ )
$h\nu$	light illumination
$h$	Planck's constant
$\eta$	$h/2\pi$
$h^+$	hole
$I(\lambda)$	light intensity at a given wavelength
$I$	current

$I_o$	saturation current of diode
$I_D$	current of diode
$I_{SC}$	short-circuit current
$I_L$	generated current resultant from excitation of excess carrier by radiation
$I_m$	maximum current in a solar cell
$i$	current (A)
$i_{ph}$	photocurrent density ( $A/cm^2$ )
$j(t)$	transient current
$J_{sc}$	integral photocurrent density
$k$	Boltzmann's constant
$l$	length
$m$	electron mass
M	mirror
N	north
$N_c$	density of charge carries
$n$	(a) number of electrons exchanged during a redox reaction (b) order of reflection
$n_p$	equilibrium density of electrons in <i>p-region</i>
$n_{ph}$	photon flux
<i>Ox/Re</i>	redox-couple
$P$	power
$P_c$	probability
$P_{in}$	incoming power from the sun
$P_m$	maximum power in a solar cell
$p_n$	equilibrium density of holes in <i>n-region</i>
$q$	elementary charge
$Q$	charge (C)
$R$	(a) reflectance (b) rutile structure of the titanium oxide
$r$	radius
$r_o$	mean sun earth distance
$r_s$	mean radius of the solar disk
$R_d$	diffuse reflectance
$R_g$	gas constant
$R_t$	total reflectance
$R_{AFM}$	roughness as determined by AFM
$R_s$	series resistance
$R_p$	parallel resistance
S	south
$S, S^+, S^*$	electronic ground, oxidized and excited states of the dye molecule
$t$	time
$T$	transmittance
$T_t$	total transmittance
$T_d$	diffuse transmittance
$T_m$	melting point temperature

$tn$	series of films deposited at different temperatures ( $n = 1,2$ )
$v$	velocity
$V$	voltage
$V_{OC}$	open-circuit voltage
$V_{fb}$	flat band potential
$V_m$	maximum voltage in a solar cell
$V_{SC}$	short-circuit voltage
$Y$	sputter yield

### Greek symbols

$\alpha$	absorption coefficient
$\beta$	Angle
$\Gamma$	O <sub>2</sub> /Ar gas flow ratio
$\Gamma(\lambda)$	photon flux
$\Gamma_e$	weighting function for the response of the human eye
$\Gamma_s$	surface concentration of the viologen molecules
$\varepsilon$	extinction coefficient (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
$\varepsilon', \varepsilon''$	real and imaginary parts of dielectric permittivity
$\eta$	solar cell efficiency
$\eta(\lambda)$	internal quantum efficiency at a particular wavelength
$\theta_z$	zenith angles
$\theta$	angle
$\lambda$	wavelength
$\mu_o$	mobility
$\nu$	frequency
$\rho_{CV}$	roughness factor as determined by cyclic voltammetry
$\sigma$	Stephan-Boltzmann constant
$\tau$	temperature
$\tau_s$	substrate temperature (°C)
$\tau_{sun}$	temperature of the sun
$\tau_t$	transient time
$\tau_n$	lifetime of electrons in the <i>p-region</i>
$\tau_p$	lifetime of holes in the <i>n-region</i>

## LISTA DE ACRONIMOS T ABREVIATURAS

AFM	atomic force microscopy
AM	air mass
<i>BSE</i>	back scattered electrons
CE	counter electrode
CCD	charge coupled device
<i>CB</i>	conduction band
<i>CRT</i>	cathode-ray tube
CV	cyclic voltammetry
DC	direct current
<i>EBIC</i>	electron-beam induced current
erf	error function
<i>FF</i>	fill factor
HOMO	highest occupied molecular orbital
IPCE	incident photon-to-current conversion efficiency
IR	infrared
LO	longitudinal modes
LSV	linear sweep voltammetry
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
NIR	near infrared
OC	open-circuit
RE	reference electrode
RMS	root mean square
RF	radio frequency
SA	slit assembly
<i>SE</i>	secondary electrons
SEM	scanning electron microscopy
SC	short-circuit
<i>SC</i>	specimen current
SIMS	secondary ion mass spectroscopy
STM	scanning tunneling microscopy
TEM	transmission electron microscopy
UV	ultraviolet
<i>VB</i>	valence band
VIS	visible
WE	working electrode
XRD	X-ray diffraction

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. Apreciación global

La energía que recibimos del sol es libre, ilimitada, no contamina y la vida proyectada para el sol es mayor a los 10 mil millones años, por lo que se puede decir que es inagotable. Todos que estos argumentos hacen la utilización de la energía solar de gran interés, especialmente a células fotovoltaicas, que son las mejores candidatas para obtener la energía del sol debido al hecho que ellas pueden convertir la luz solar directamente a electricidad. Mucho progreso se ha logrado en el desarrollo de las células solares desde que el efecto fotovoltaico se descubrió durante los 1830s, y hoy día muchos productos comerciales están disponibles en el mercado. Las ventas mundiales de sistemas fotovoltaicos alcanzaron 150 MW en 1998, después de una década de crecimiento a 15-30 por ciento por año. Las células solares han sido substancialmente empleadas para el suministro de poder de satélites y naves espaciales. Varias aplicaciones terrestres de pequeño alcance han sido un tremendo éxito para dispositivos que demandan poca potencia, como el caso de relojes, calculadoras e instrumentos electrónicos pequeños. Las células fotovoltaicas deben enfrentar varias demandas en lo que se refiere a no sólo la fiabilidad y durabilidad, sino también a la eficiencia, y costo de fabricación bajo. Este último punto es la limitación mayor para el uso a gran escala de células solares convencionales en aplicaciones terrestres.

Al principio de los años noventa fue reportada una célula solar basada en una película de óxido de titanio sensibilizada con un colorante con más de 7% eficiencia. Reciente investigación confirma una eficiencia de mas de 10%. La importancia de la tecnología que se empleó en este nuevo tipo de célula solares descansa en su promesa de ofrecer un proceso económico para los módulos del área grandes. Adicionalmente, las células solares colorante-sensibilizadas presentan mayor eficiencia bajo luz difusa, indicando una clara ventaja de estas celdas con relación a las células solares convencionales. La investigación en este tipo de celdas solares aun se encuentra en su infancia por lo que todavía enfrenta muchos problemas principalmente conectados a la estabilidad, pero a pesar de esto representa una alternativa a la célula solares convencionales.

### 1.2. Radiación solar

La radiación incidente en la atmósfera de la tierra proviene principalmente del sol. Esta energía se produce en el interior del sol a temperaturas de muchos millones de grados, y se transfiere entonces fuera a la superficie y se irradia en el

espacio como una radiación de cuerpo negro. Se han sugerido varias reacciones de fusión para explicar la energía proporcionada por sol, pero se sabe que uno de los procesos más importantes es en el cual el hidrógeno se combina para formar helio [Duffie, 1980]. La masa total del sol es aproximadamente de  $2 \times 10^{30}$  Kg y se proyecta un rendimiento de energía radiante constante razonable durante un 10 mil millones años[Sze, 1981]. La radiación emitida por el sol y su relación espacial a la tierra produce una intensidad casi fija de la radiación solar fuera de la atmósfera de tierra. Así se define una *constante solar* ( $G_{sc}$ ) como la energía del sol por tiempo de la unidad, recibida en una unidad de área perpendicular a la dirección de propagación de radiación, a la distancia media de la tierra al sol. Este valor no es realmente una constante pero fluctúa por sólo unos décimo de un por ciento encima de periodos de años [Osborn, 1993]. El valor de la NASA/ASTM para esta constante solar es 1353 W/m<sup>2</sup>.

La temperatura del sol varía de zona a zona, pero un valor medio puede ser calculado por la ecuación de Stephan-Boltzmann y teniendo en cuenta la constante solar y su distribución espectral, se tiene

$$\tau_{\text{sun}} = \left( \frac{G_{sc} r_o^2}{\sigma r_s^2} \right)^{1/4}, \quad (1.1)$$

donde el  $r_o$  es la distancia media del sol a la tierra,  $r_s$  es la media del radio solar, y  $\sigma$  es la constante de Stephan-Boltzmann. Considerando esto el valor calculado para la temperatura de la superficie del sol es de 5762 K.

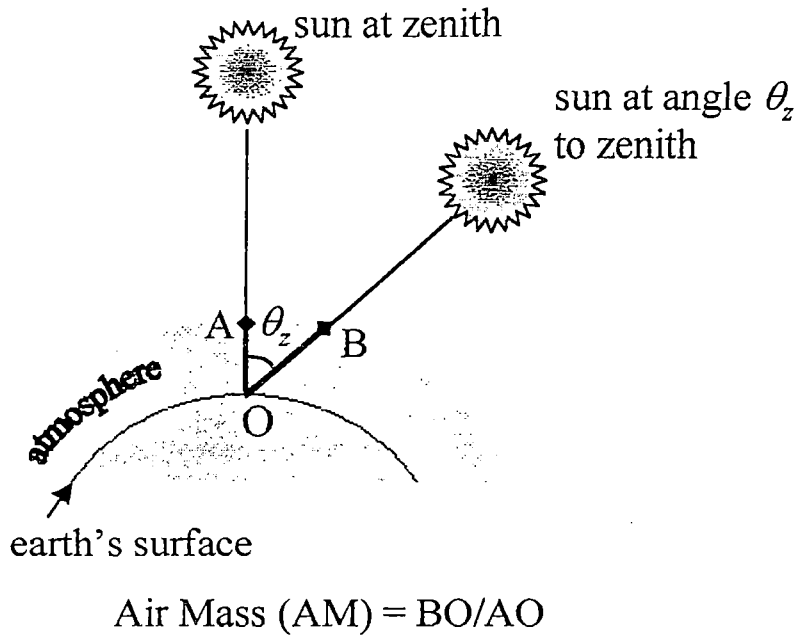
La intensidad y la distribución espectral de la radiación se sujetan a las variaciones debido a la composición de la atmósfera (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, etc) y la longitud del camino que la radiación recorre. Se describe la longitud del camino a través de la atmósfera convenientemente por lo que se refiere a una masa aérea equivalente AM, que se define como la relación óptica del espesor que la radiación atraviesa con relación a la que atraviesa si el sol estuviera en el cenit (Fig. 1.1). Para ángulos cenit  $\theta_z$  entre del 0° y 70° al nivel del mar, la masa de aire AM es calculada por

$$AM = (\sec \theta_z), \quad (1.2)$$

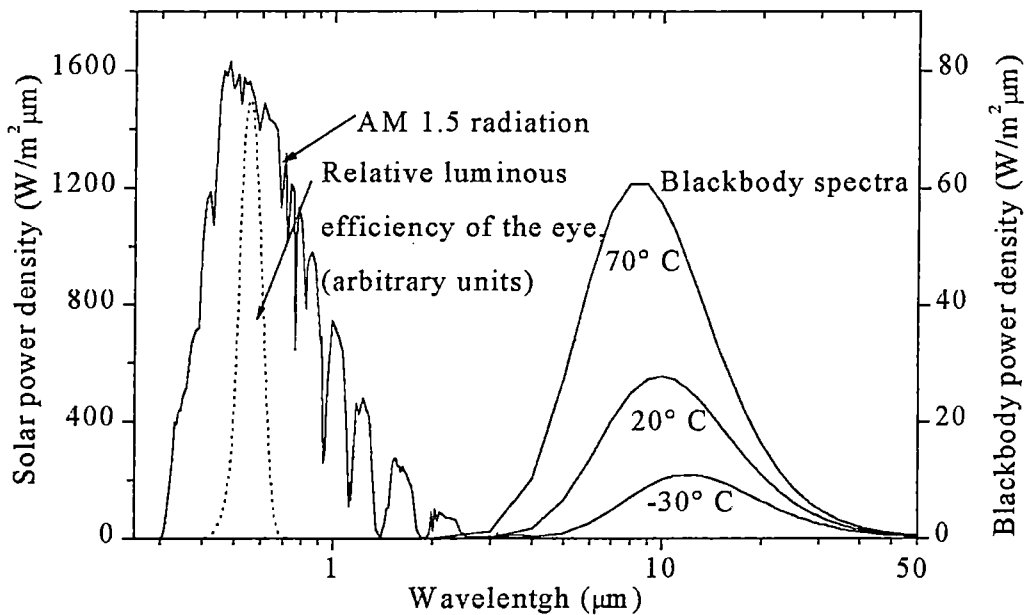
pero para ángulos del cenit mayores, la curvatura de la tierra debe tenerse en cuenta.

La condición de masa aérea cero (AM0) corresponde a la radiación solar como se mide en el espacio y es pertinente para el uso de satélites y aplicaciones en naves espaciales. Los valores de AM1.5 (ángulo cenit = 45°) representa una aproximación buena para las aplicaciones terrestres, por lo que es el valor usado para el calculo de las eficiencias de las celulares solares. La figure 1.2 muestra el espectro solar para la condición AM1.5, la sensibilidad del ojo humano y los espectros de cuerpo negro por tres temperaturas diferentes.

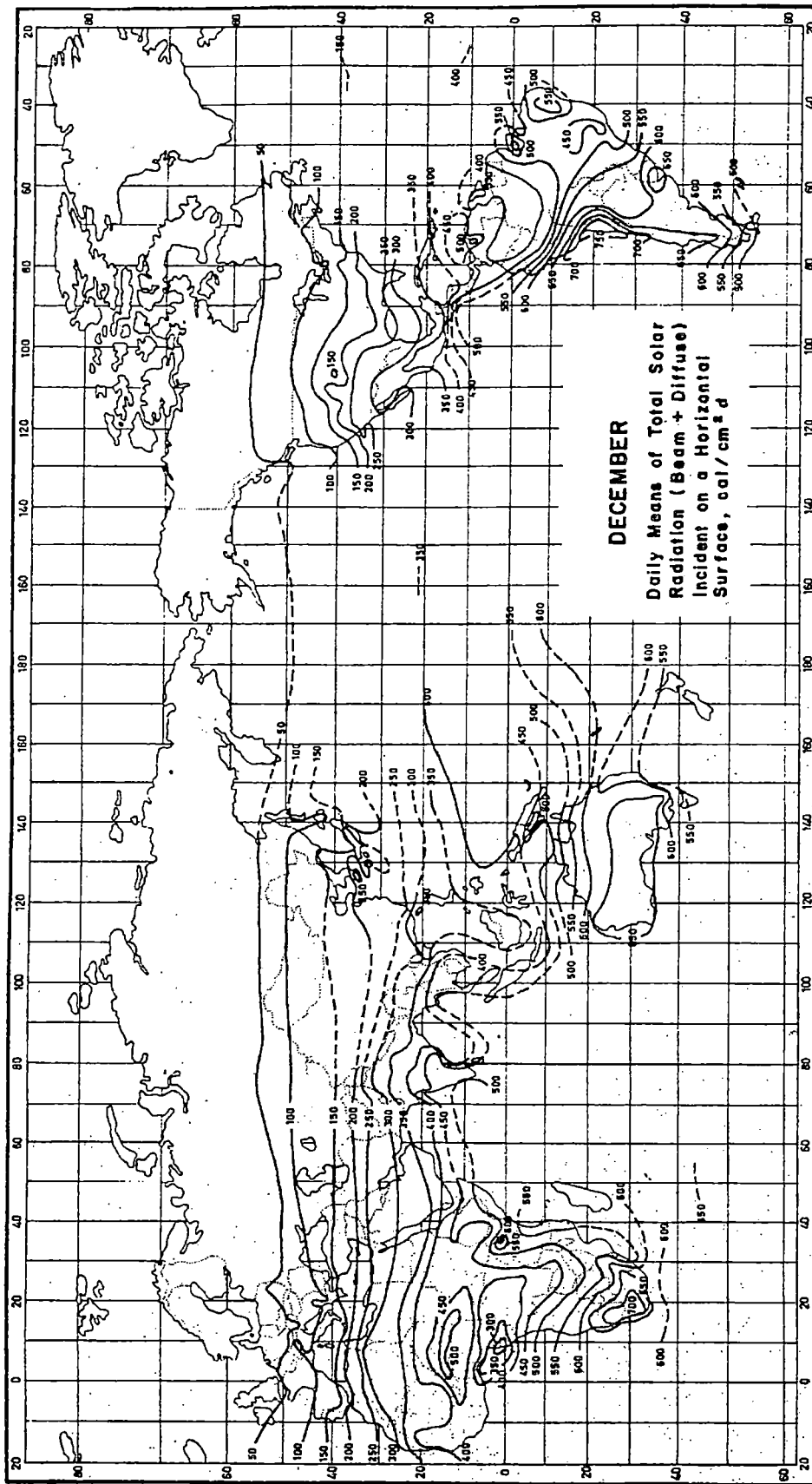




**Figure 1.1.** La masa aérea AM es la relación del espesor óptico que la radiación a traviesa con el espesor óptico que la radiación atravesaría si el sol estuviera en el cenit [Boyle, 1996].



**Figure 1.2.** Radiación solar en la condición AM1.5, sensibilidad relativa del ojo humano y radiación de cuerpo negro a tres temperaturas diferentes.

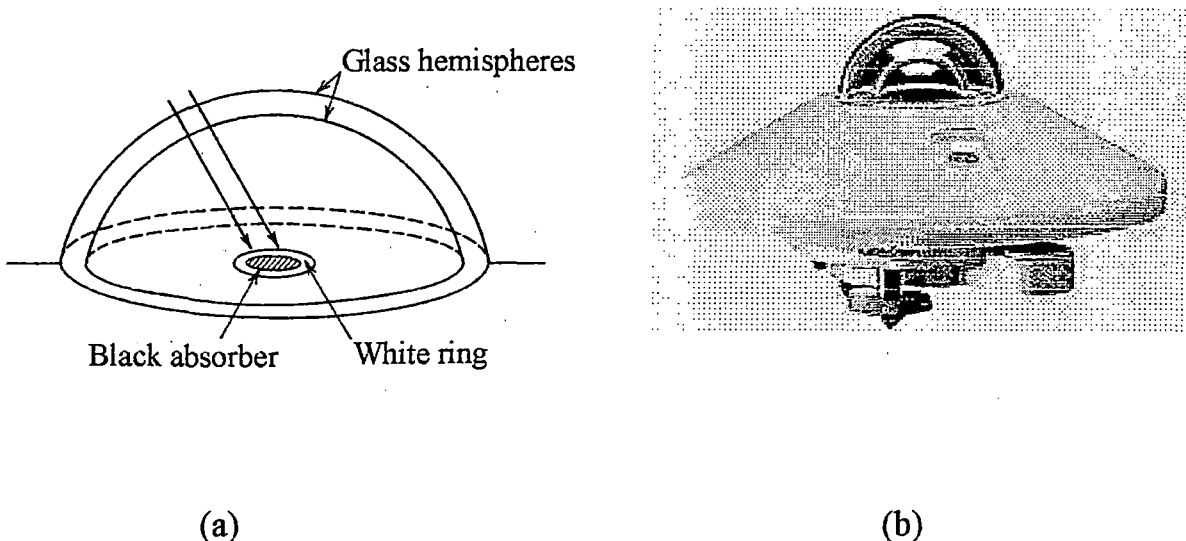


**Figure 1.3.** *Radiación media diaria durante en mes de Diciembre [Duffie, 1980].*

Para las aplicaciones de la energía solar, es necesario saber cuánta energía solar puede esperarse en determinados lugares. Los datos de radiación solares están disponibles en diferentes formas. Entre ellos los mapas mundiales son especialmente útiles prediciendo áreas de aplicaciones de energía solares potenciales. Figure 1.3 muestra un ejemplo.

Hay dos tipos de instrumentos para medir la energía asociada con la radiación: los piroheliómetros y los piranómetros.

Un piranómetro es un instrumento que se usa para determinar la radiación directa y difusa (la radiación global). Un ejemplo se presenta en la Fig. 1.4a. Consiste en dos anillos de plata concéntricos; el anillo exterior es blanco para ofrecer una reflectancia máxima, mientras el anillo interno es negro tener una absorptancia máxima en el mismo rango. Un aislador termal se inserta entre los anillos. La energía absorbida genera una diferencia de temperatura entre los anillos y esta temperatura puede medirse por medio de un arreglo de termocuplas. Se han desarrollado piranómetros más sofisticados que poseen excelente linealidad y una alta resolución. La figure 1.4b muestra el instrumento (CM11 Kipp & Zonen) que fue el empleado en el presente trabajo.



**Figure 1.4.** (a) Representación de un piranómetro [McDaniels, 1979]. (b) Piranómetro usado en el presente trabajo.

### 1.3. Las células solares sensibilizadas—Notas históricas

El antepasado remoto de células solares sensibilizadas con colorante se encuentra en 1837 cuando Louis Daguerre produjo una imagen fotográfica por primera vez.

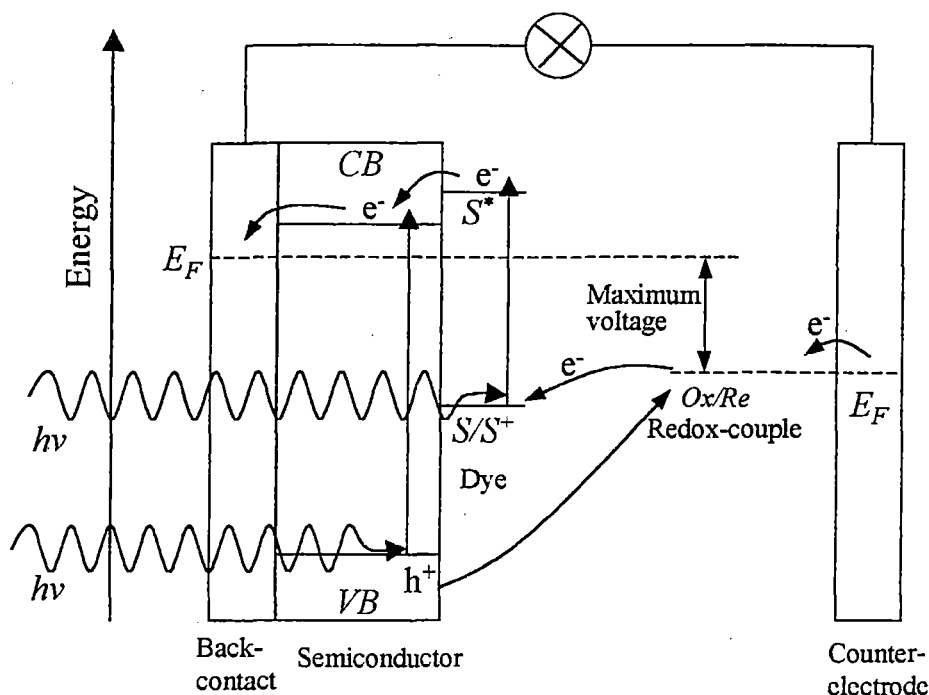
Sólo dos años más tarde William Talbot empezó a usar un haluro de plata para mejorar el proceso fotográfico [Leggat, 1999]. En el mismo año (1839), un físico francés, Edmund Becquerel, descubrió el efecto fotovoltaico cuando él notó la aparición de un voltaje al iluminar dos electrodos idénticos sumergidos en una solución débilmente conductora [Becquerel, 1839]. En el campo de la evolución fotográfica, una contribución muy importante fue hecha por Hermann Vogel que investigó la sensibilización de emulsiones de haluro de plata con colorantes, encontrando que el fotorespuesta aumentaba significativamente en el rango rojo de los espectros visibles [Vogel, 1873]. No fue hasta 1887 que James Moser llevó el concepto de perfeccionamiento de la fotografía de haluro de plata al uso de colorantes, para explicar el efecto fotoeléctrico [Moser, 1887]. El análisis teórico y la primera publicación científica que formulan el proceso fotográfico fue reportada por Gurney y Mott en 1938 [Gurney, 1938].

Las bases de la fotoelectroquímica fueron dadas por Brattain y Garrett después de la Segunda Mundial en 1954 [Brattain, 1955]. Varios estudios sistemáticos se realizaron para entender la interfaz semiconductor-electrolito [Gärtner, 1959][Gerischer, 1961][Gerischer, 1966]. En 1965, Namba y Hishiki reconocieron que los mismos colorantes que se usaban en fotografía eran los usados en electroquímica [Namba, 1965]. Algunos años después este hecho también fue resaltado por otros investigadores [Splitter, 1983].

La idea que el colorante podría funcionar más eficazmente para los propósitos de conversión de energía fue presentada por el Tsubomura et al. [Tsubomura, 1976] y luego desarrollada por por Atrever-Edwards et al. [Atrever-Edwards, 1980]. A mediados de los años ochenta el Instituto Ecole Polytechnique Fédérale de Lusiana informó estudios llevados a cabo en electrodos de óxido del titanio sensibilizado con colorante, y en 1991 O'Regan y Grätzel reportaron por primera vez una célula solar base del óxido sensibilizado que presentaba una eficiencia solar del 7.1% [O'Regan, 1991].

Se conoce actualmente que el semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) constituye una red de partículas con un tamaño del diámetro en el orden de nanometers. El óxido es el sintetizado en un sustrato conductor (back-contact en Fig. 1.5), y moléculas de colorante son enlazadas a la superficie del oxido (el proceso de sensibilización) el colorante después de ser excitado inyecta electrones al semiconductor. La regeneración del colorante se logra a través de un par redox en el electrolito. El ciclo se completa que cuando los electrones se colectan en el parte del contra electrodo y luego son transferidos al electrolito.

Las últimas noticias en este campo fueron anunciadas en mayo del 2000, cuando la Corporación Toshiba reportó el uso de electrolitos sólidos y el empleo de sustratos plásticos [NREL, 1998].



**Figure 1.5** Esquema de niveles de energía para una célula solar sensibilizada. Por medio de la absorción de luz, el colorante pasa del estado basal electrónico excitado. El electrón del estado excitado es inyectado a la banda de conducción del semiconductor. La otra posibilidad es la formación del par electrón-hueco debido a la excitación del semiconductor.

#### 1.4. Enfoque de este trabajo

El propósito de este tratado es abrir una nueva posibilidad para la preparación de óxido del titanio sensibilizado para su uso para células solares, y de esta manera contribuir a la investigación de materiales más baratos para las aplicaciones de conversión solar.

La investigación de los denominados materiales nanoestructurados, en aplicaciones solares es básicamente un campo interdisciplinario situado entre la química física y física de semiconductores, pero su intensivo estudio ha llevado acabo en los últimos diez años ha abierto un tema de la investigación específico. Este tipo de célula solar presenta muchas ventajas notables y algunas de ellas puede enumerarse:

1. brindan eficiencias solares más altas (10%) [Hagfeldt, 2000] a los más bajo niveles de intensidad que las células solares convencionales
2. son fáciles de fabricar sin exigir los materiales caros
3. Uno de los principales constituyentes ( $\text{TiO}_2$ ) eso es muy estable y

biocompatible.

A pesar del significativo progreso en conversión de energía eléctrica con el uso de células solares sensibilizadas todavía se enfrentan muchos problemas debido a que parámetros diferentes influyen en la eficacia de la célula, por ejemplo el tratamiento de la superficie, el tamaño de los poros, dimensiones de cristal, espesor de las películas de óxido, el colorante y el electrólito. Algunos de estos parámetros son difíciles de controlar empleando las técnicas normales para preparar el óxido del titanio (técnicas coloidales). Así que, esto las nuevas posibilidades para la producción de óxido del titanio por medio de técnicas con capacidades de fabricación a gran escala y la viabilidad industrial, como lo es la técnica de “sputtering” [Thornton, 1983].

Uno de los objetivos de este trabajo es preparar el óxido del titanio sensibilizado para su uso en células solares que posean una eficacia tan alta como la obtenida por las células basadas en óxido del titanio preparado de nanopartículas. Para lograr esta meta, se escogió la técnica de “sputtering” para la preparación de las películas de óxido de titanio [Thornton, 1983][Wasa, 1992]. Además del objetivo técnico que es de gran impacto para propósitos industriales, el objetivo de este trabajo es también realizar estudios físico químicos para contribuir a un mejor entendimiento de las células solares sensibilizadas. Para ellos la estructura del material se estudió por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para explorar las propiedades fotoelectroquímicas del óxido del titanio preparado por “sputtering”, se estudio la eficiencia de conversión fotón incidente – corriente (IPCE) de las películas sensibilizadas y no sensibilizadas. Para determinar la cantidad de colorante absorbido en la superficie del óxido de empleo la espectroscopia de masa de ion (SIMS), además de métodos ópticos. Adicionalmente, para entender el transporte electrónico en el óxido, se realizaron medidas de fotocorriente en función del tiempo. Finalmente, se evaluó la dependencia de la célula solar basada en películas de óxido del titanio preparado a diferentes condiciones. Creo que la presente tesis brinda una opción interesante para la conversión de energía solar por medio de los materiales sensibilizados.

## Referencias

1. J. Duffie and W. Beckman, Solar Engineering of Thermal Processes, Wiley, New York, 1980.
2. S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, New York, 1981.
3. D. Osborn, ed., Selected Papers on Solar Radiation and Thermal Systems, Vol. MS 54, SPIE Optical engineering, Washington, 1993.
4. G. Boyle, ed., Renewable Energy - Power for Sustainable Future, The Open University, Oxford, 1996.
5. D. McDaniels, The Sun, Wiley, New York, 1979.

6. <http://www.kbnet.co.uk/rleggat/photo/index.html>
7. E. Becquerel, C.R. Acad. Sci. 9:561 (1839).
8. H. Vogel, Ber. Dtschl. Chem. Ges. 6:1302 (1873).
9. J. Moser, Monatsh. Chem. 8:373 (1887).
10. R. W. Gurney and N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. A164:151 (1938).
11. W. H. Brattain and C. G. B. Garrett, Bell. Syst. Tech. J. 34:129 (1955).
12. W. Gärtner, Phys. Rev. 116:84 (1959).
13. H. Gerischer, Adv. Electrochem. Eng. 1:139 (1961).
14. H. Gerischer, J. Electrochem. Soc. 113:1174 (1966).
15. S. Namba and Y. Hishiki, J. Phys. Chem. 69:774 (1965).
16. M. T. Splitter, J. Chem. Ed. 60:330 (1983).
17. H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Noyamura, and T. Amamiya, Nature 261:402 (1976).
18. M. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, K. R. Seddon, and R. D. Wright, Faraday Discuss. Chem. Soc. 70:285 (1980).
19. B. O'Regan and M. Grätzel, Nature 353:737 (1991).
20. <http://www.nrel.gov/ncpv/hotline.html>
21. A. Hagfeldt and M. Grätzel, Acc. Chem. Res. 33:269 (2000).
22. J. A. Thornton, Plat. and Suf. Fin. 70:58 (1983).
23. K. Wasa and S. Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition: Principles, Technology and Applications, Noyes, Park Ridge, USA, 1992.

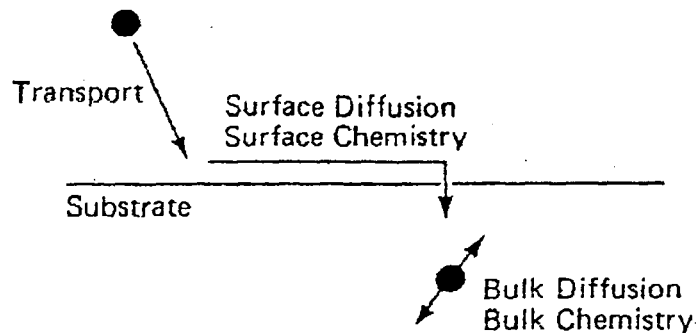
## CAPÍTULO 2

### CRECIMIENTO DE PELÍCULAS POR LA TÉCNICA DE "SPUTTERING"

En este capítulo presentaré elementos básicos y modelos presentados para la comprensión del crecimiento de películas delgadas. Con respecto a este campo puede encontrarse una inmensa información en la literatura [Ohring, 1992][Pulker, 1999][Smith, 1995]. La mayoría de las teorías se han desarrollado para la procesos de evaporación y "sputtering", daré mayor énfasis a la técnica de "sputtering" ya que ha sido la empleada en el presente trabajo.

Puede plantear el crecimiento de películas por medio de tres pasos (Fig.2.1):

1. Transporte de los átomos de la capa al sustrato (controlado por la geometría del sistema y la presión del gas).
2. Adsorción y difusión de las especies que se depositan encima de la superficie del sustrato (adatomos) en los sitios energíticamente favorables.
3. Movimiento de los átomos superficiales su posición final dentro de la película.



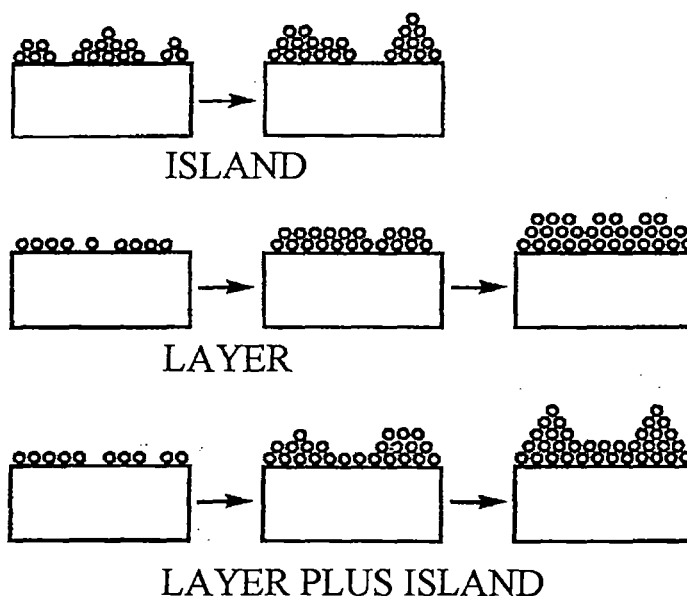
**Figure 2.1.** Representación esquemática de los tres pasos que describen el proceso de crecimiento de películas delgadas [Thornton, 1986].

Durante la difusión de los átomos superficiales, éstos pueden ser los desorbidos de la superficie debido al bombardeo de partículas energéticas en el proceso de "sputtering".

Se han propuesto tres modos básicos para el crecimiento de una película en una superficie (Fig. 2.2):

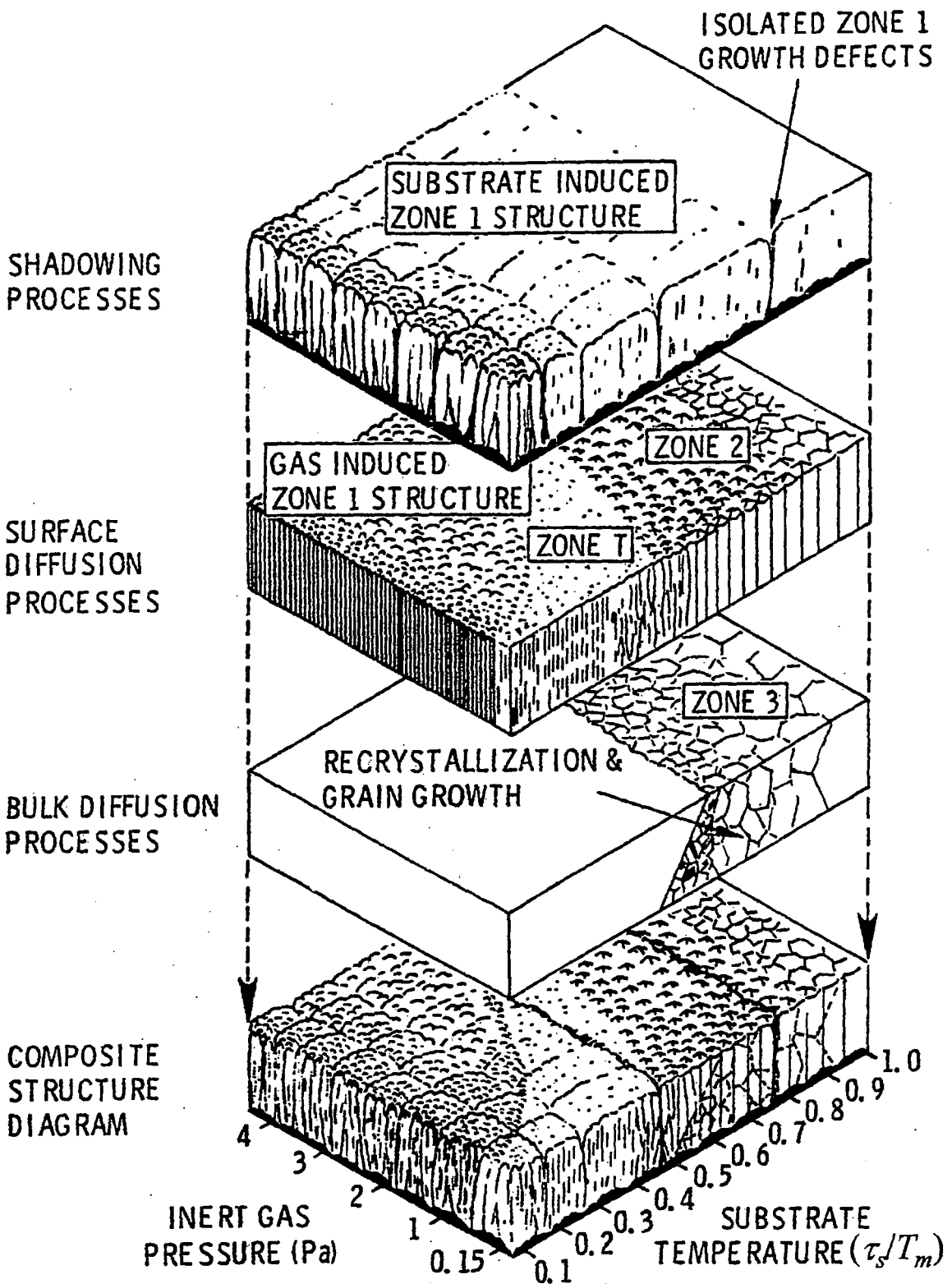


1. El modo de islas (Volmer-Weber) tiene lugar cuando las especies que se depositan establecen enlaces más fuertes entre ellas que entre las especies y el sustrato, produciéndose la nucleación de las especies en el sustrato y la subsecuente formación de islas.
2. El modo de capas (Frank-van der Merve) tiene las especies que se depositan se enlacen fuertemente al sustrato resultando en la formación de capas delgadas.
3. El modo de capas en combinación con formación de islas (Stranski-Krastanov) es una combinación intermedio de los dos casos anteriores.



**Figure 2.2.** *Modos básicos para el crecimiento de películas delgadas [Ohring, 1992].*

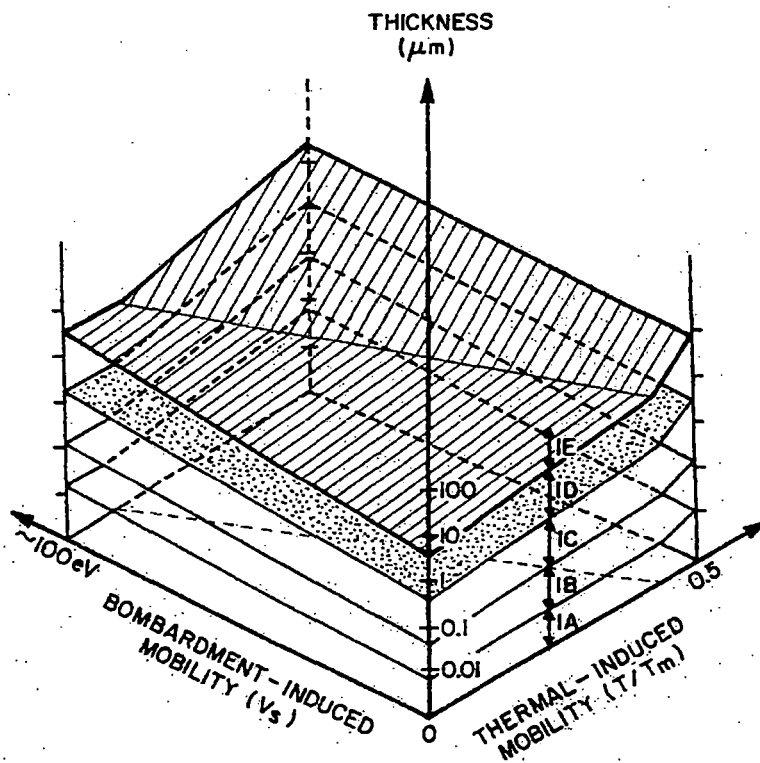
Hay dos teorías propuestas principalmente para el proceso de crecimiento de películas delgadas que son (a) la Teoría de Capilaridad y (b) la Teoría Atomística de Nucleación. Estas dos teorías se centran principalmente en el proceso de formación inicial de las películas. La primera teoría consiste en la descripción termodinámica del proceso de formación de la película y da un modelo cualitativo simple para la nucleación de las películas. La segunda teoría describe el rol individual de cada átomo y la asociación de una cantidad determinada de átomos durante los estados iniciales de formación de las películas. Emplea conceptos termodinámico estadísticos para explicar la formación de “clusters” [Walton, 1963]. Una aplicación importante de esta teoría es el estudio de epitaxial.



**Figure 2.3.** Representación esquemática que muestra el superposition de procesos físicos que establecen las zonas estructurales [Thornton, 1977].

El modelo de estructura de zona establece la relación entre la microestructura de la película con los parámetros más importantes durante su crecimiento. La primera versión de este modelo fue presentada por Movchan y Demchishin en 1969 basado en películas evaporadas representadas como una función de la temperatura del sustrato y el punto de fusión del material depositado (el  $\tau_s/T_m$ ) [Movchan, 1969]. Una extensión de este modelo fue hecha por Thornton en 1974 cuando él lo aplicó a películas depositadas por la técnica de "sputtering" y consideró el efecto de la presión del gas Ar [Thornton, 1974]. La Fig. 2.3 muestra el modelo de Thornton considerando efectos físicos superpuestos tales como el apantallamiento (establecido por la interacción geométrica simple entre la rugosidad de la película creciente y las direcciones angulares en los átomos incidentes), y la difusión superficial y volumétrica. Así pueden presentarse por zonas el tipo de crecimiento que se observa, tal como se ve en la figura 2.3.

Más información sobre zona 1 fue proporcionada por Messier et al. [Messier, 1984] cuando publicaron los efectos relativos de bombardeo y los efectos térmicos así como el desarrollo de crecimiento evolutivo de estructuras de movilidad bajas. La Fig. 2.4 muestra el modelo revisado de la zona 1.

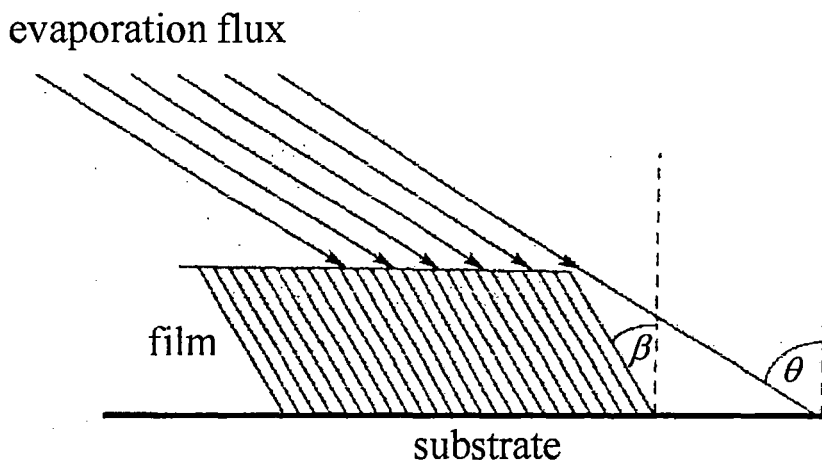


**Figure 2.4.** Modelo de zona de estructura revisado para la estructura física de la zona 1 [Messier, 1984].

Se han estudiado películas oblicuamente depositadas con la estructura columnar durante varias décadas [Suzuki, 1999][Abelmann, 1997]. Por lo que se sabe que las películas oblicuamente depositadas muestran el anisotropía en su estructura.

Una observación interesante se formuló en la regla tangente [Nieuwenhuizen, 1966] que conecta el ángulo definido por las columnas de la película y la normal del sustrato  $\beta$ , y el ángulo formado por la dirección de la fuente y la normal del sustrato  $\theta$

$$\tan \theta = 2 \tan \beta, \tag{2.1}$$



**Figure 2.5.** La representación de los ángulos involucrados en el crecimiento oblicuo de películas [Nieuwenhuizen, 1966].

Una contribución muy importante para la comprensión de la estructura columnar se ha dado por medio de las simulaciones computarizadas. Un modelo de crecimiento bidimensional fue propuesto para un sistema de deposición de vapor con la movilidad del adatoms muy baja y se obtuvieron imágenes similares a las experimentales [Müller, 1985]. Para algunos otros casos una simulación de agregación balística se realizó usando a modelo del bombardeo para la técnica de “sputtering” [Brett, 1988][Brett, 1989].

En el capítulo 4 complementaré la información sobre la técnica de “sputtering” como una técnica para preparar películas delgadas y adicionalmente discutiré las características más importantes del sistema de “sputtering” usado en este trabajo.

## Referencias

1. M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic, New York, 1992.
2. H. K. Pulker, Coatings on Glass, Elsevier, Amsterdam, 1999.
3. D. L. Smith, Thin-Film Deposition, McGraw-Hill, New York, 1995.
4. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4:3059 (1986).
5. D. Walton, T. N. Rhodin, and R. W. Rollins, *J. Chem. Phys.* 38:2698 (1963).
6. J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7:239 (1977).
7. B. A. Movchan and A. V. Demchishin, *Phys. Met. Metallogr.* 28:83 (1969).
8. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 11:666 (1974).
9. R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2:500 (1984).
10. R. Messier and A. Lakhtakia, *Mat. Res. Innovat.* 2:217 (1999).
11. M. Suzuki, T. Ito, and Y. Taga, *SPIE proceeding* 3790:94 (1999).
12. L. Abelmann and C. Lodder, *Thin Solid Films* 305:1 (1997).
13. J. M. Nieuwenhuizen and H. B. Haanstra, *Philips Tech.-Rev.* 27:87 (1966).
14. K.-H. Müller, *J. Appl. Phys.* 58:2573 (1985).
15. M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6:1749 (1988).
16. M. J. Brett, *J. Mater. Sci.* 8:415 (1989).

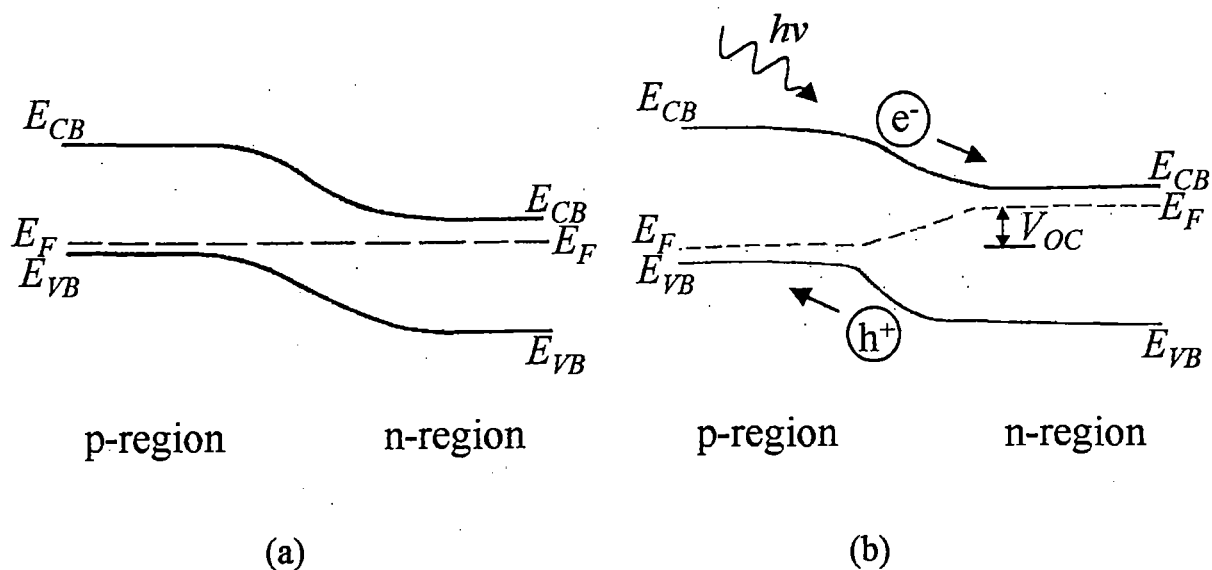
## CAPÍTULO 3

### PRINCIPIOS DE UNA CÉLULA SOLAR CONVENCIONAL Y UNA CELULA SENSIBILIZADA

#### 3.1. Célula solar convencional

El desarrollo de las células fotovoltaicas puede remontarse mas de 160 años atrás cuando Becquerel descubrió el efecto fotovoltaico [Becquerel, 1839] al iluminar un electrodo sumergido en un electrólito. Pero no fue hasta 1954 que la era moderna de los sistemas fotovoltaicos empezó cuando Chapin, Fuller y Person reportaron una eficacia celular solar del 6% en una “unión de p-n” de silicio [Chapin, 1954]. El término unión se usa para referirse a la región de transición en un semiconductor dónde la distribución de carga no es uniforme, y una barrera de energía potencial se desarrolla [Ashcroft, 1976].

Una célula solar consiste en una unión dentro de un material del semiconductor que es capaz separar electrones  $e^-$  y huecos  $h^+$  que se generan por la absorción de luz. Hay los tipos diferentes de uniones pero los más comunes que eso constituye la célula solar convencional usa una unión del p-n [Fahrenbruch, 1983]. Figure 3.1 muestra el diagrama de bandas energéticas para una unión del tipo p-n en el equilibrio térmico (a) y bajo la iluminación con una resistencia externa infinita (b).



**Figure 3.1.** El diagrama de bandas de energía para la una unión del tipo p-n (a) bajo equilibrio térmico y (b) bajo iluminación con una resistencia externa infinita.

La relación entre la corriente  $I$  y el voltaje  $V$  en este tipo de unión se da por

$$I = I_o(e^{qV/kT} - 1) - I_L, \quad (3.1)$$

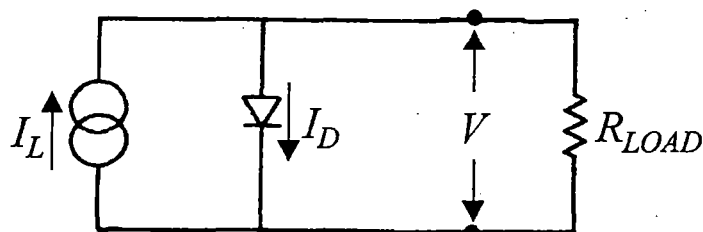
donde  $I_o$  es la corriente de saturación del diodo (corriente oscura),  $q$  es la carga elemental,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta e  $I_L$  es la corriente resultante de la generación de pares del electrón-hueco en una proporción constante debido a la excitación de luz. La corriente de saturación se expresa por

$$I_o = \left\{ q p_n \left( \frac{D_p}{\tau_p} \right)^{1/2} + q n_p \left( \frac{D_n}{\tau_n} \right)^{1/2} \right\} \times a, \quad (3.2)$$

donde el  $p_n$  es la densidad de equilibrio de los huecos en la región n,  $n_p$  es la densidad de equilibrio de electrones en la región p,  $D_p$  y  $\tau_p$  son la constante de difusión y el tiempo de vida de los huecos en la n-región,  $D_n$  y  $\tau_n$  son la constante de difusión y el tiempo de vida de los electrones en la región p y  $a$  es el área. La corriente del diodo por que  $I_D$  puede expresarse

$$I_D = I_o \left( e^{qV/kT} - 1 \right), \quad (3.3)$$

así la corriente neta se da entonces por  $I = I_D - I_L$ . La Fig. 3.2 representa el circuito equivalente para esta célula solar ideal



**Figure 3.2.** El circuito equivalente simplificado para una célula solar ideal.

Dos condiciones importantes necesitan ser evaluadas: (a) La condición de corto circuito y (b) la condición del circuito abierto.

Para la condición de cortocircuito  $SC$  no hay ninguna diferencia potencial

eléctrica en el sistema  $V_{sc}=0$  y ecuación 3.1 se vuelve  $I_{SC} = -I_L$ .

Para la condición de circuito abierto  $OC$  no circula corriente en el sistema  $I_{OC} = 0$  y el voltaje se vuelve

$$V_{OC} = \frac{k\tau}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_o} + 1\right). \quad (3.4)$$

El trabajo que puede realizarse el sistema se expresa por la potencia que el sistema desarrolla  $P=IV$ , y considerado expresión 3.1 la potencia puede expresarse por

$$P = I_o V \left( e^{qV/k\tau} - 1 \right) - I_L V, \quad (3.5)$$

la máxima potencia  $P_m = I_m V_m$  donde  $I_m$  y  $V_m$  se calcula cuando  $dP/dV = 0$  y están expresados por

$$V_m = \frac{kT}{q} \ln \left[ \frac{\left( \frac{I_L}{I_o} + 1 \right)}{\left( \frac{qV_m}{k\tau} + 1 \right)} \right], \quad (3.6a)$$

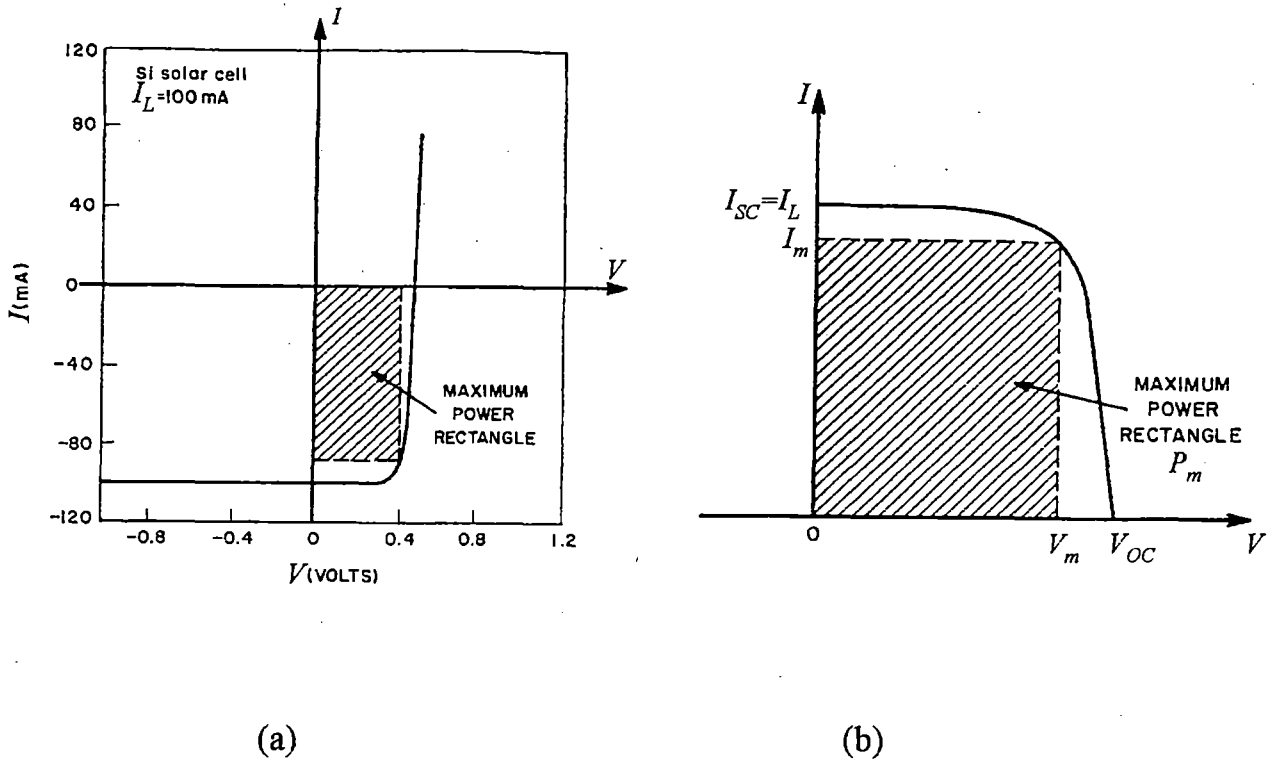
$$I_m = -I_o e^{qV_m/kT} \frac{qV_m}{k\tau}. \quad (3.6b)$$

La Fig. 3.3<sup>a</sup> muestra una curva I-V característica de una célula solar de Si. La representación general de las curvas I-V se muestra en Fig. 3.3b, dónde la curva anterior esta invertida sobre el eje de voltaje. Fig. 3.3b también muestra  $I_{SC}$ ,  $I_m$ ,  $V_{OC}$ ,  $V_m$  y la potencia máxima  $P_m$  que la célula puede producir.

El parámetro más importante para evaluar en una célula solar es la eficiencia del sistema para convertir la potencia incidente  $P_{in}$  (de la radiación solar) en potencia que puede usarse para realizar trabajo deseable. Esto se representa por la proporción entre  $P_m$  y  $P_{in}$

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} \quad (3.7)$$





**Figure 3.3.** (a) las características I-V de una célula solar bajo iluminación. (b) inversión de (a) sobre el eje del voltaje [Prince, 1955].

Para tener una idea de cuando potencia puede convertir una célula solar que tiene una sola banda prohibida  $E_g$  de 1.35eV, pueden mencionarse los cálculos hechos por Henry [Henry, 1980]. Él representó el flujo solar absorbido por un semiconductor en relación a su banda prohibida,  $n_{ph}(E_g)$ , considerando que para el energías mayores que  $E_g$ , el semiconductor es opaco, mientras para energías menores que  $E_g$  el semiconductor es transparente,

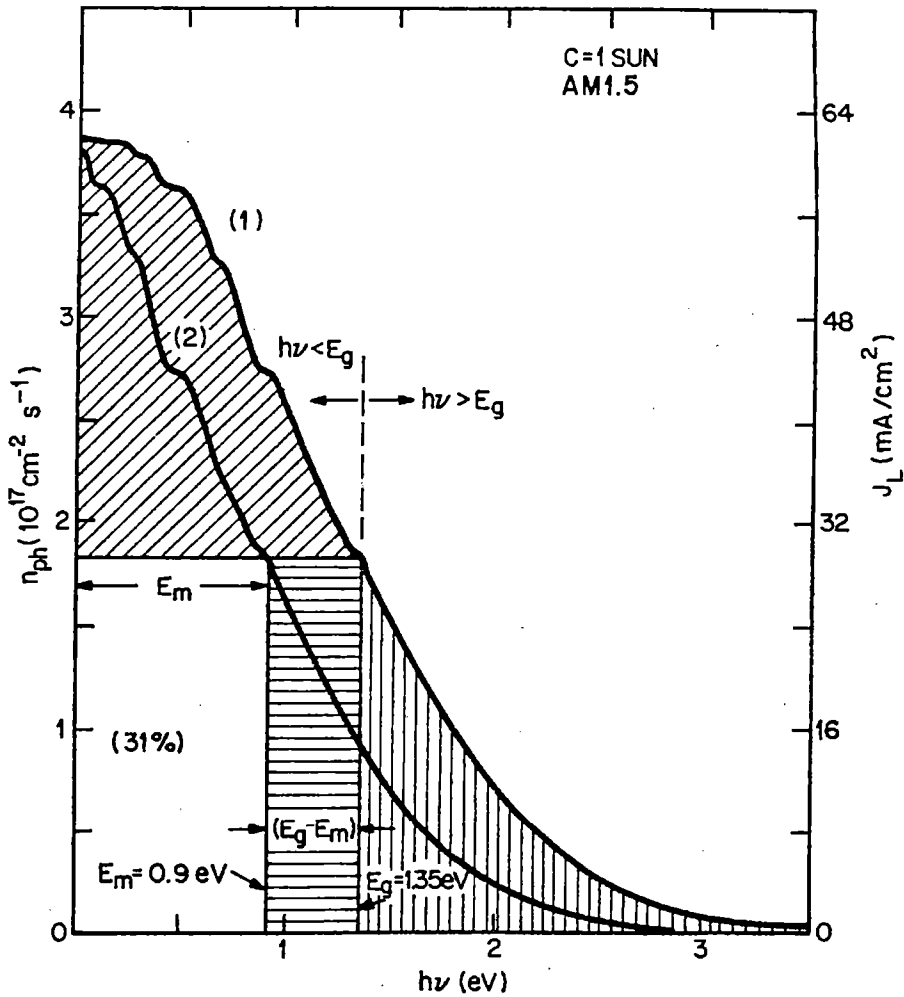
$$n_{ph}(E_g) = \int_{E_g}^{\infty} \frac{dn_{ph}}{d\eta\omega}. \quad (3.8)$$

Figure 3.4 muestra  $n_{ph}(E_g)$  vs.  $E_g$  para una célula iluminada bajo la condición AM1.5. La curva (1) representa la potencia solar por unidad de área en la célula, considerando que todo se convierte en trabajo es decir, la eficacia celular solar es de 100%, y curva (2) corresponde a la energía por fotón entregado a la carga al punto de potencia máxima. En la misma Fig.3.4 hay tres áreas sombreadas que se asignan a tres tipos intrínsecos de pérdidas. El área sombreada para el  $h\nu < E_g$  representa los fotones que se absorben. Por otro lado el área para el  $h\nu > E_g$  representa procesos de relajación de electrones excitados a energías cerca del borde de la banda de conducción y el área  $(E_g - E_m)$  corresponde a la recombinación del radiativa que limita el trabajo por fotón. El

área no sombreada definida por  $E_m$  es la potencia por unidad de área que el sistema puede entregar.

$$\eta = \frac{\text{rectangular of } E_m n_{ph}}{\text{area under curve (1)}} \quad (3.9)$$

El cálculo de la expresión 3.9 para una célula con  $E_g = 1.35 \text{ eV}$  considerado una irradiación de 1 sun con AM1.5 rinden 31%.

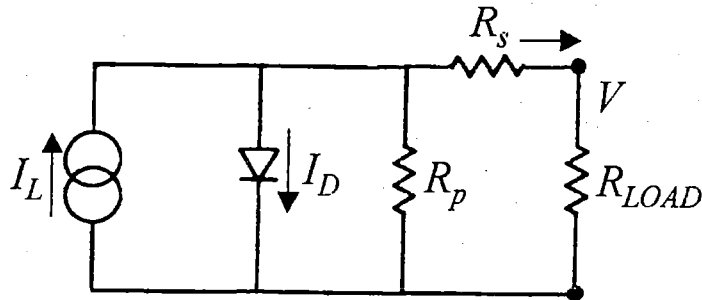


**Figure 3.4.** Representación gráfica de una célula solar ideal. La curva (1) representa la potencia solar incidente y curva (2) corresponde a la energía por fotón entregado a la carga al punto de potenciar máxima. El área no sombreada representa el trabajo que el sistema puede realizar [Henry, 1980].

Una célula solar real presenta pérdidas que pueden ser representadas por

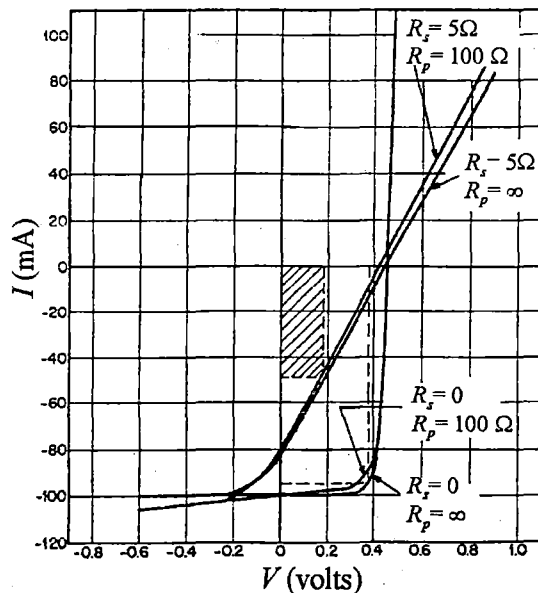
resistencias en serie y paralelo  $R_s$  y  $R_p$ . El circuito equivalente para una célula real se representará por el circuito mostrado en Fig. 3.5 y la curva  $I-V$  se obtendrá por [Príncipe, 1955]

$$\ln \left[ \frac{I + I_L}{I_s} - \frac{V - IR_s}{I_s R_p} + 1 \right] = \frac{q}{kT} (V - IR_s). \quad (3.10)$$



**Figure 3.5.** Circuito equivalente para una célula solar considerado las pérdidas en el sistema representadas por  $R_s$  y  $R_p$  [Fahrenbruch, 1983].

Gráficos de la expresión 3.10 considerando las combinaciones para  $R_s = 0$ ,  $5 \Omega$ , y  $R_p = \infty, 100 \Omega$  se muestran en la Fig. 3.6. Está claro que un valor de  $R_p$  tan bajo como  $100 \Omega$  no disminuyen la potencia del rendimiento notoriamente, mientras un valor de  $R_s$  sólo tan alto de  $5 \Omega$  reduce la potencia disponible a menos de 30% del óptimo comparado con  $R_s = 0$ .



**Figure 3.6.** Curvas  $I-V$  teóricas para varias células solares que incluyen resistencias en serie y paralelo [Prince, 1955].

Mirando los Figs. 3.3 y 3.6 es posible reconocer que las áreas sombreadas están llenando parcialmente la curva definida por  $I_L$  y  $V_{OC}$ , y esto es exactamente lo que representa el parámetro definido como el factor de llenado  $FF$

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_L V_{OC}} \quad (3.11)$$

De la definición de la eficiencia mostrada en la expresión 3.7 y considerando el  $FF$ , se tiene

$$\eta = \frac{I_L V_{OC} FF}{P_{in}} \quad (3.12)$$

Esto es que la expresión que se usa para evaluar las eficacias de las células solares en el trabajo presente.

## 3.2. Célula solar sensibilizada

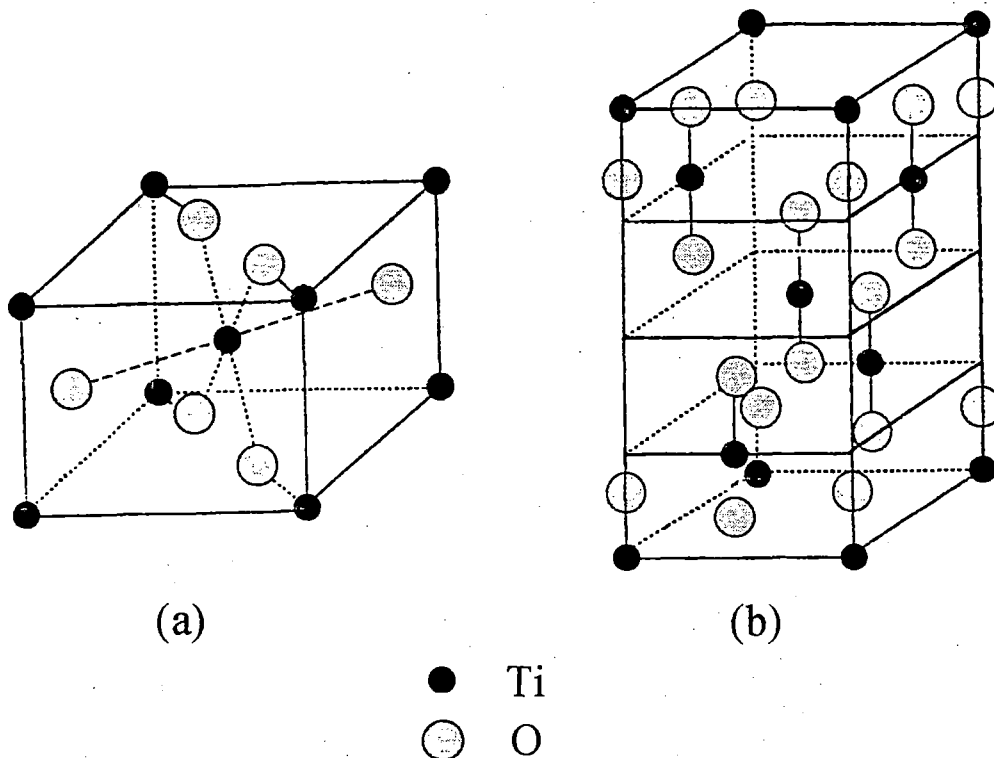
Una célula solar sensibilizada está compuesta de cuatro partes específicas: el óxido del titanio (que está como un corazón del dispositivo), el colorante (que es donde la luz incidente se absorbe), el electrólito (que sostiene la regeneración del colorante) y el contra electrodo.

### 3.2.1. El óxido de titanio

El óxido del titanio existe en tres estructuras cristalinas diferentes: rutilo, anatasa y brookite. Anatasa y rutilo son los más comunes y ambas son tetragonales (Fig. 3.7) con densidades similares (anatasa 3.89 g/cm<sup>3</sup> y rutilo 4.26 g/cm<sup>3</sup>). Son transparentes en el visible y los rangos infrarrojos cercanos, y tienen una banda prohibida de 3.0 eV (rutilo) y 3.2 eV (anatasa).

El rutilo es termodinámicamente más estable que la anatasa bajo las condiciones normales (1.2-2.8 kcal mol<sup>-1</sup>) [Fahmi, 1993] y su transformación a anatasa generalmente se obtiene a temperaturas sobre 700°C a presión atmosférica.

El óxido del titanio es un candidato atractivo para otras aplicaciones industriales porque es duro y químicamente resistente. Adicionalmente, la producción películas delgadas de óxido del titanio es de gran interés para su uso como capas anti-refletantes [Kern, 1980], materiales dieléctricos, sensores [Guidi, 1999][Ferroni, 1997][Ferroni, 1999] y guías de onda [Adachi, 1999].



**Figure 3.7.** (a) Estructura rutilo y (b) estructura anatasa [Fahmi, 1993].

Hoy en día, el óxido del titanio es de gran interés para aplicaciones fotoelectroquímicas. Eso incluye la destrucción fotocatalítica de contaminantes orgánicos en el aguas contaminadas [Matthews, 1991][Mills, 1997][Blake, 1999][Rodríguez, 2000] y fotogeneración de electricidad por medio de células solares sensibilizadas [O'Reagan, 1991][Kay, 1996][Bach, 1998][Hagfeldt, 2000]. Es esta última aplicación es el tema principal de esta tesis.

### 3.2.2. El electrólito

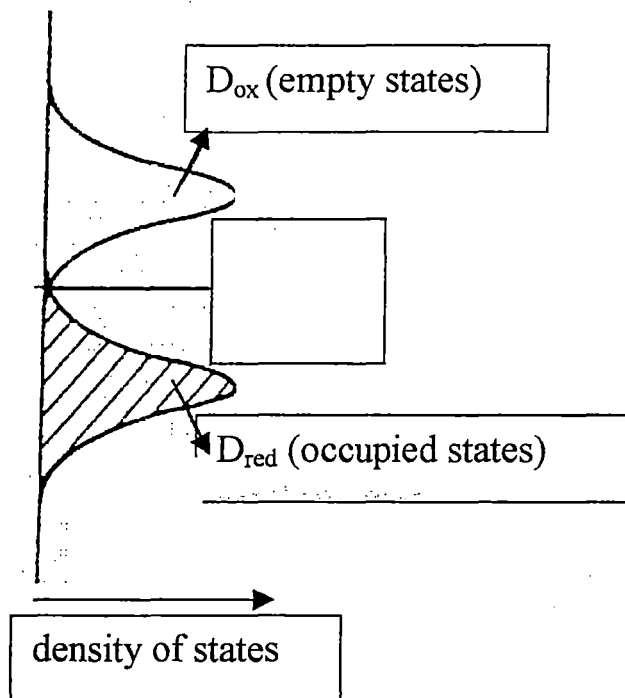
El electrólito tiene un papel importante en una célula solar sensibilizada porque es responsable de la regeneración del colorante. El electrólito consiste en un solvente con un par redox disuelto.

El electrólito tiene los niveles de energía vacíos y ocupados que corresponde a las bandas de conducción y valencia en un semiconductor sólido, respectivamente. La distribución de los niveles de energía asociada con el par redox definirá la tendencia para donar o aceptar los electrones cuando las moléculas del redox se acercan el electrodo sólido. La energía de los estados redox están distribuidas un determinado rango debido a fluctuación de la capa de solvatación que rodean a las moléculas redox. Así, asumiendo una oscilación armónica de capa de solvatación, la densidad de estados ocupados ( $D_{red}$ ) y la densidad de estados vacíos ( $D_{ox}$ ) puede describirse por Gaussianas (Fig. 3.8) [Memming, 1980]. El punto de la intersección de la distribución de las especies oxidadas y reducidas representa el potencial redox del electrolito  $E_{red/ox}$ , y puede

ser considerado como el nivel de Fermi de la fase líquida. El potencial  $E_{red/ox}$  se puede calcular mediante

$$E_{red/ox} = E_{red/ox}^o + \frac{R_g T}{nF} \ln \frac{\{ox\}}{\{red\}}, \quad (3.13)$$

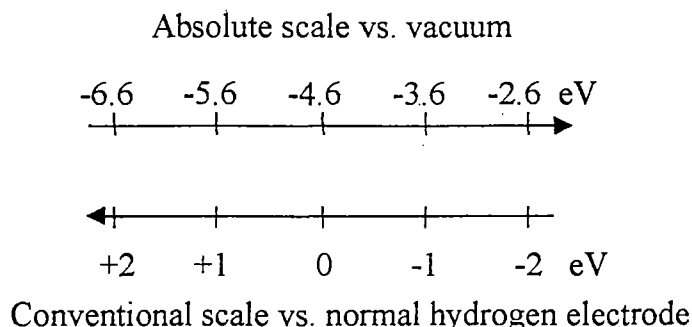
donde  $n$  es el número de electrones transferido en la reacción del redox,  $R$  es el gas constante,  $T$  es la temperatura,  $F$  es la constante de Faraday y  $ox$  y  $red$  son las actividades de las especies oxidadas y reducidas del electrolito.



**Figure 3.8.** *La función distribución del sistema redox [Memming, 1984].*

En electroquímica el potencial redox del electrodo normal de hidrógeno se define como cero, mientras para un semiconductor el nivel del vacío es el cero absoluto. La relación entre estas dos escalas de energía se da por [Claesson, 1982].

$$E_F = -4.6 - qE_{red/ox} (eV), \quad (3.14)$$

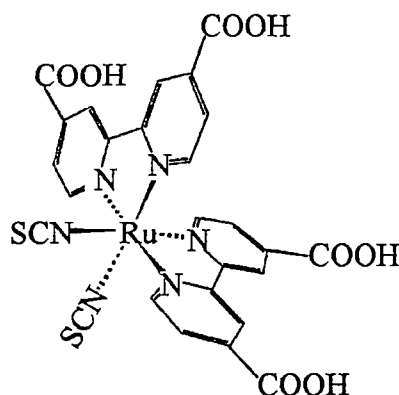


**Figure 3.9.** Escalas de energía absoluta usada en semiconductores y escala electroquímica con el electrodo normal de hidrógeno.

El par redox usado para las células solares sensibilizadas fue el  $I^-/I_3^-$ . El yoduro ( $I^-$ ) evita la recombinación del electrón excitado con el colorante y el ( $I_3^-$ ) capta los electrones del contra electrodo.

### 3.2.3. El colorante - N3

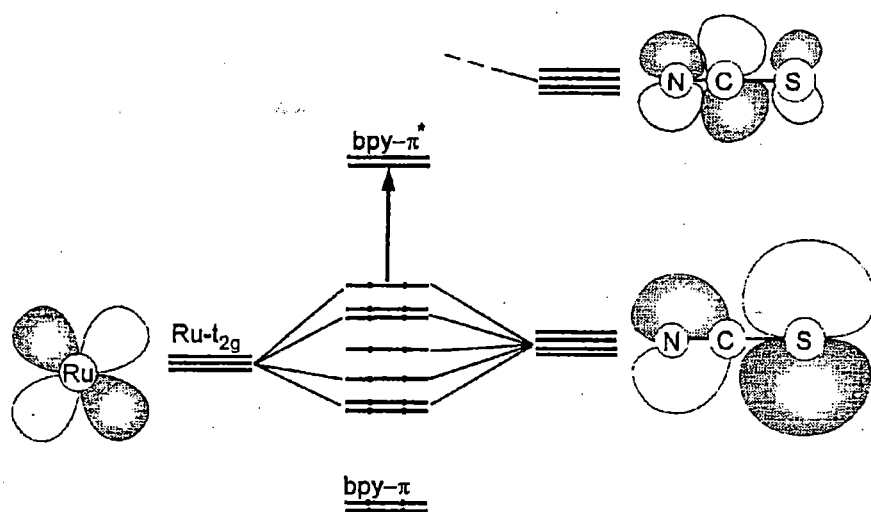
El colorante es un componente muy importante en las células solares sensibilizadas, porque es allí donde se realiza la conversión cuántica. Tener un colorante con un coeficiente de la extinción conveniente y un número adecuado de moléculas del tinte en la superficie del óxido del titanio son los factores muy importantes. El colorante usado en este trabajo fue el *cis*-ditiocianato-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)-rutenio (II) que normalmente está conocido como N3 (vea Fig. 3.10). Este colorante tiene un espectro de absorción ancho y da un rendimiento de la inyección de electrones muy alto en el óxido del titanio nanoestructurado [Nazeeruddin, 1993 #8].



**Figure 3.10.** Estructura química del *cis*-ditiocianato-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)-rutenio (II).

Muchos complejos del rutenio han sido estudiados para los procesos de sensibilización. Hace sólo tres años una nueva molécula de colorante ha sido reportada presentando buenas propiedades en la región del infrarrojo cercano (hasta 920 nm). Se denomina el colorante negro y su nomenclatura química es el tri(cianato)-2,2',2''-terpiridil-4,4',4''-tricarboxilato)rutenio(II) [Nazeeruddin, 1997].

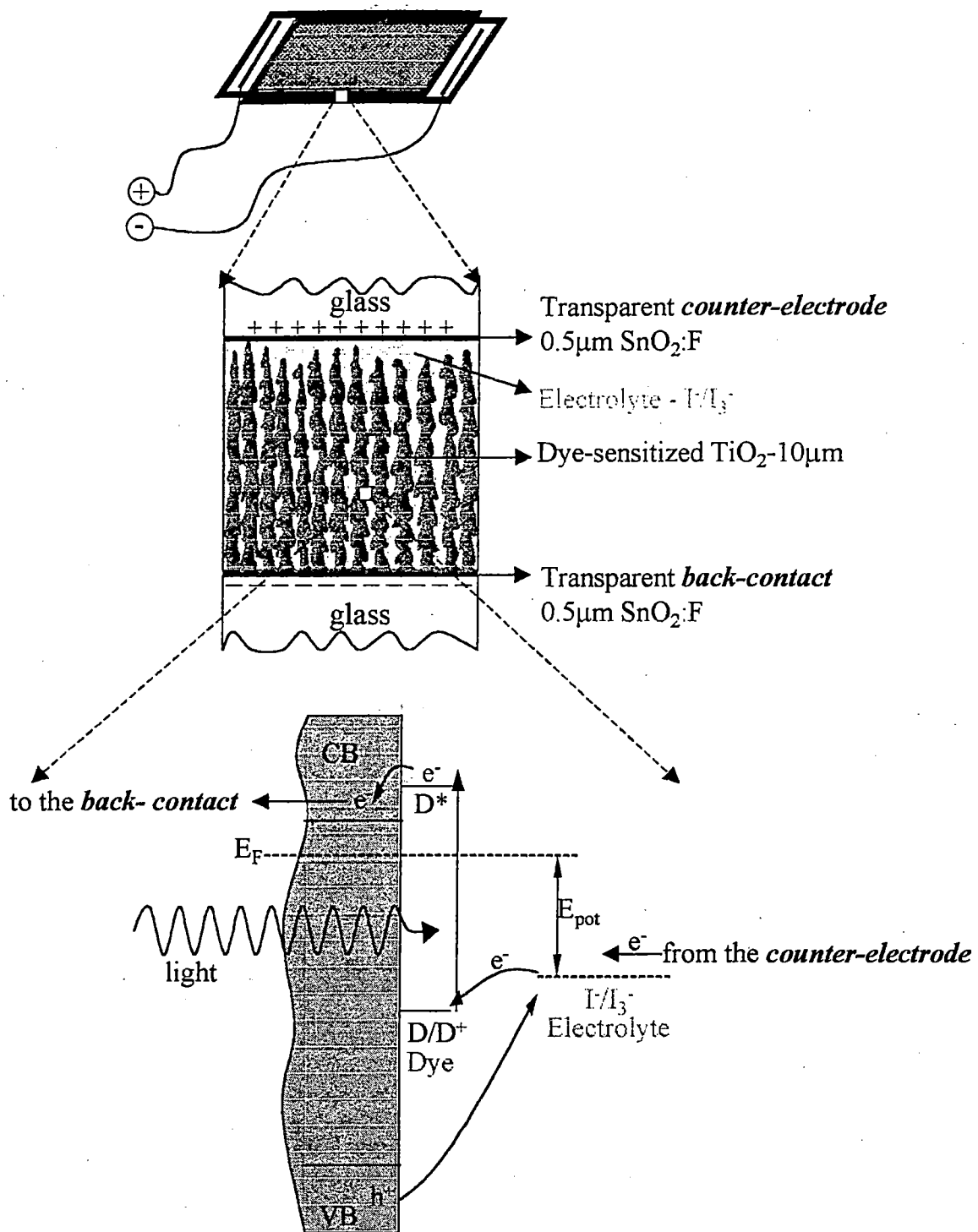
El colorante N3 el rutenio posee una geometría octahedral distorsionada donde los grupos del tiocianato están ligados a través del nitrógeno. Rensmo [Rensmo, 1998] ha propuesto un diagrama molecular para la molécula del tinte basado en estudios de espectroscopia electrónica y cálculos INDO [Stefavovich, 1990]. La Fig. 3.11 muestra su conclusión; el orbital HOMO (orbital molecular ocupado de mas alta energía) consiste en orbitales  $\pi$  del -NCS y de orbitales  $t_{2g}$  del rutenio, mientras el orbital LUMO (orbital molecular desocupado de las baja energía) principalmente consiste de orbitales\* $\pi$  de los grupos bipyridilos.



**Figure 3.11.** Diagrama molecular para el colorante N3 mostrando los orbitales HOMO. La flecha representa la transición electrónica con energía más baja [Rensmo, 1998].

Desde que el electrón se transfiere del colorante al óxido del titanio, es muy interesante entender el tipo de enlace entre ellos. Se han realizado algunos estudios empleando determinadas direcciones cristalográficas del óxido del titanio, y ellos están en el favor de una configuración del bidentada tipo puente entre el carboxilato del colorante con los iones de titanio o grupos del hidroxilo que se encuentra sobre la superficie del semiconductor [Rensmo, 1998][Finnie, 1998][Patthey, 1999]. Los recientes estudios muestran que la transferencia de los electrones del colorante al óxido se produce en el rango de fentosegundos [Asbury, 1999].





**Figure 3.12.** Esquema de una célula solar sensibilizada basada en una película de óxido de titanio depositado por "sputtering".

Los principios de funcionamiento de la célula solar sensibilizada se muestran en figura 3.12.

Se pueden establecer algunas diferencias notables entre la célula solar convencional y la célula solar sensibilizada. La tabla 3.1 una lista de ellas.

**Tabla 3.1.** *Diferencias entre la célula solar convencional y la célula solar sensibilizada*

LA CÉLULA SOLAR CONVENCIONAL	LA CÉLULA SOLAR -SENSIBILIZADA
La conversión cuántica realizó en la unión del p-n.	La conversión cuántica se realizó en la molécula del tinte.
El potencial eléctrico en el semiconductor es indispensable para prevenir recombinación del $e^-$ y $h^+$ .	El potencial eléctrico despreciable o pequeño en el semiconductor.
Material altamente ordenado.	Material altamente desordenado constituido por nanopartículas.
VOC definió por la diferencia entre $E_F$ de los p y regiones de n.	$V_{OC}$ definió por la diferencia entre $E_F$ de los p y regiones de n.
El $e^-$ y el $h^+$ tienen mecanismo de la conducción similar.	El $e^-$ y el $h^+$ tienen el mecanismos de conducción completamente diferentes.

## Referencias

1. E. Becquerel, C.R. Acad. Sci. 9:561 (1839).
2. D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, J. Appl. Phys. 25:676 (1954).
3. N. Ashcroft and D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College, Florida, 1976.
4. A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, Fundamentals of Solar Cells-Photovoltaic Solar Energy Conversion, Academic, New York, 1983.
5. M. B. Prince, J. Appl. Phys. 26:534 (1955).
6. C. H. Henry, J. Appl. Phys. 51:4494 (1980).
7. A. Fahmi and C. Minot, Phys. Rev. B 47:11717 (1993).
8. W. Kern and E. Tracy, RCA Rev. 41:132 (1980).
9. V. Guidi, M. C. Carrotta, M. Ferroni, G. Martinelli, L. Paglialonga, E.

- Comini, and G. Sberveglieri, *Sensors and Actuators B* 57:197 (1999).
10. M. Ferroni, V. Guidi, G. Martelline, and G. Sberveglieri, *J. Mater. Res.* 12:793 (1997).
  11. M. Ferroni, O. Richard, N. Bonini, M. C. Carotta, V. Guidi, G. Martinelli, F. Ronconi, C. V. Dyck, and J. V. Landuyt, in Proceeding of the 13th European Conference on Solid-State Transducers, The Hague, The Netherlands, 1999, p. 857.
  12. T. Adachi, T. Matsuura, K. Sasaki, X. M. Chen, K. Itoh, M. Murabayashi, and T. Nagamura, *Bull. Res. Inst. Elect.* 34:23 (1999).
  13. R. W. Matthews, in Photoelectrochemical Conversion and Storage of Solar Energy (E. P. a. M. Schiavello, ed.), Kluwer Academic, Dordrecht, 1991.
  14. A. Mills and S. L. Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108:1 (1997).
  15. D. Blake, Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, NREL/TP-570-26797, Colorado, 1999.
  16. J. Rodríguez, PhD thesis in Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, 2000.
  17. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* 353:737 (1991).
  18. A. Kay and M. Grätzel, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 44:99 (1996).
  19. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel, *Nature* 395:583 (1998).
  20. A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* 33:269 (2000).
  21. R. Memming, *Electrochim. Acta* 25:77 (1980).
  22. R. Memming, *Prog. Surf. Sci.* 17:7 (1984).
  23. S. Claesson and B. Holmström, National Swedish Board for Energy Source Development (1982).
  24. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115:6382 (1993).
  25. M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, and M. Grätzel, *Chem. Commun.*:1705 (1997).
  26. H. Rensmo, PhD Thesis in Department of Physical Chemistry, Uppsala University, Uppsala, 1998.
  27. E. Stefovovich, E. Shidlovskaya, A. Shluger, and M. A. Zakharov, *Phys. Stat. Sol. B* 160:529 (1990).
  28. H. Rensmo, S. Lunell, and H. Siegbahn, *J. Photochem. Photobiol. A*

114:117 (1998).

29. S. K. Finnie, J. R. Bartlett, and J. L. Woolfrey, *Langmuir* 14:2744 (1998).
30. L. Patthey, H. Rensmo, P. Persson, K. Westermark, L. Vayssieres, A. Stashans, Å. Petersson, P. A. Brühwiler, H. Siegbahn, S. Lunell, and N. Mårtensson, *J. Chem. Phys.* 110:5913 (1999).
31. J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, and T. Lian, *J. Phys. Chem. B* 103:3110 (1999).

# CAPÍTULO 4

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo describo las técnicas experimentales que he usado para la preparación y caracterización de las películas de óxido de titanio. La presentación de las técnicas está en cuatro secciones:

1. preparación de las películas
2. caracterización física de las películas
3. determinación de la cantidad de colorante en las películas sensibilizadas, y
4. caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las sensibilizadas y no sensibilizadas

### 4.1. Preparación de las películas

Las películas de óxido de titanio estudiadas en este trabajo fueron preparadas empleando la técnica de “sputtering” reactivo de corriente directa con magnetron. Aquí describo algunos rasgos generales de esta técnica.

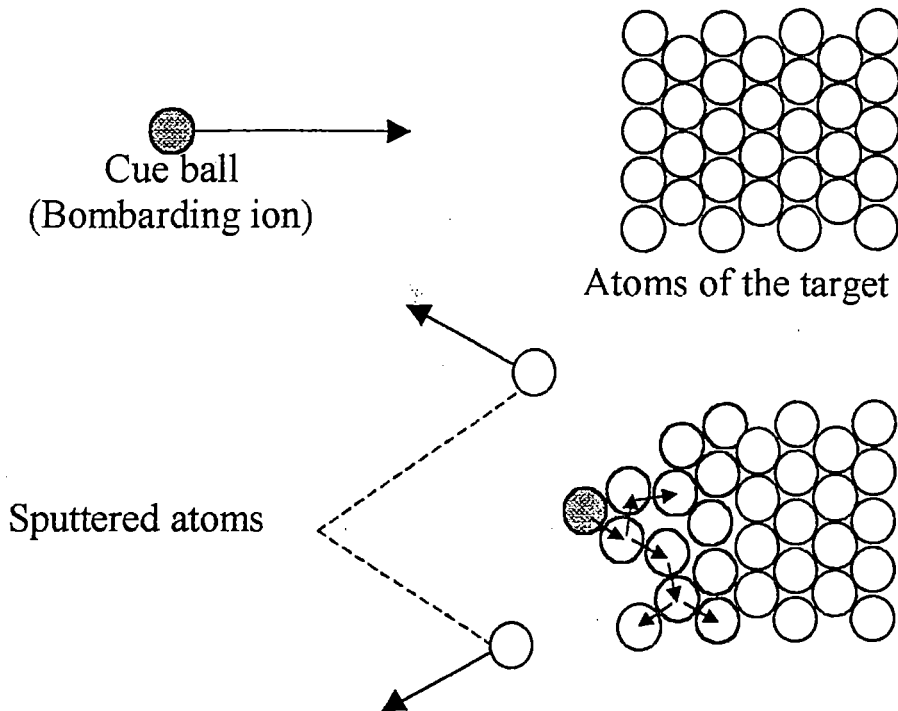
Históricamente, el sputtering catódico fue por primera vez observado en un tubo de descarga por Grove en 1852. A ese tiempo sputtering se consideró como un fenómeno del indeseable debido a la destrucción del cátodo en la descarga de gas, pero hoy la técnica de “sputtering” se usa en la industria ampliamente. Las técnicas de “sputtering” van desde una descarga de corriente directa que se limita al uso de blancos conductores, hasta sistema de radio frecuencia en los que se emplea todo tipo de blancos. Actualmente el crecimiento de las películas puede llevarse a cabo a  $3\text{mgcm}^{-2}\text{hr}^{-1}$ .

#### 4.1.1 “Sputtering”: Fundamentos

La técnica de “sputtering” es una de las mas usadas para la preparación de películas delgadas [D.A. Glocker, 1995]. Consiste en la eyección de material de la superficie de un sólido (blanco) a través de la colisión de partículas energéticas como iones, neutrones, electrones o fotones. El material a ser cubierto se pone como un blanco (el cátodo), en la forma de un plato y se conecta a un suministro de poder.

La técnica de “sputtering” se relaciona al traslado de velocidad adquirida de las partículas de energía a los átomos de la superficie del blanco [B. Chapman,

1980]. Esta técnica se ha descrito como un “un juego de billar atómico” donde el ion (la bola blanca) rompe los átomos enlazados (las bolas de billar), esparciéndolas hacia atrás (hacia el jugador). Figure 4.1 da una descripción pictórica del “sputtering” como una clase de “el juego del billar atómico.” Este modelo usa la asunción de colisiones binarias elásticas.



**Figure 4.1.** Modelo de la bola de billar para interpretar el fenómeno del sputtering.

El parámetro fundamental que caracteriza el sputtering es el rendimiento  $Y$ , que es el número medio de átomos o moléculas que son eyectadas de una superficie por el numero de iones incidentes

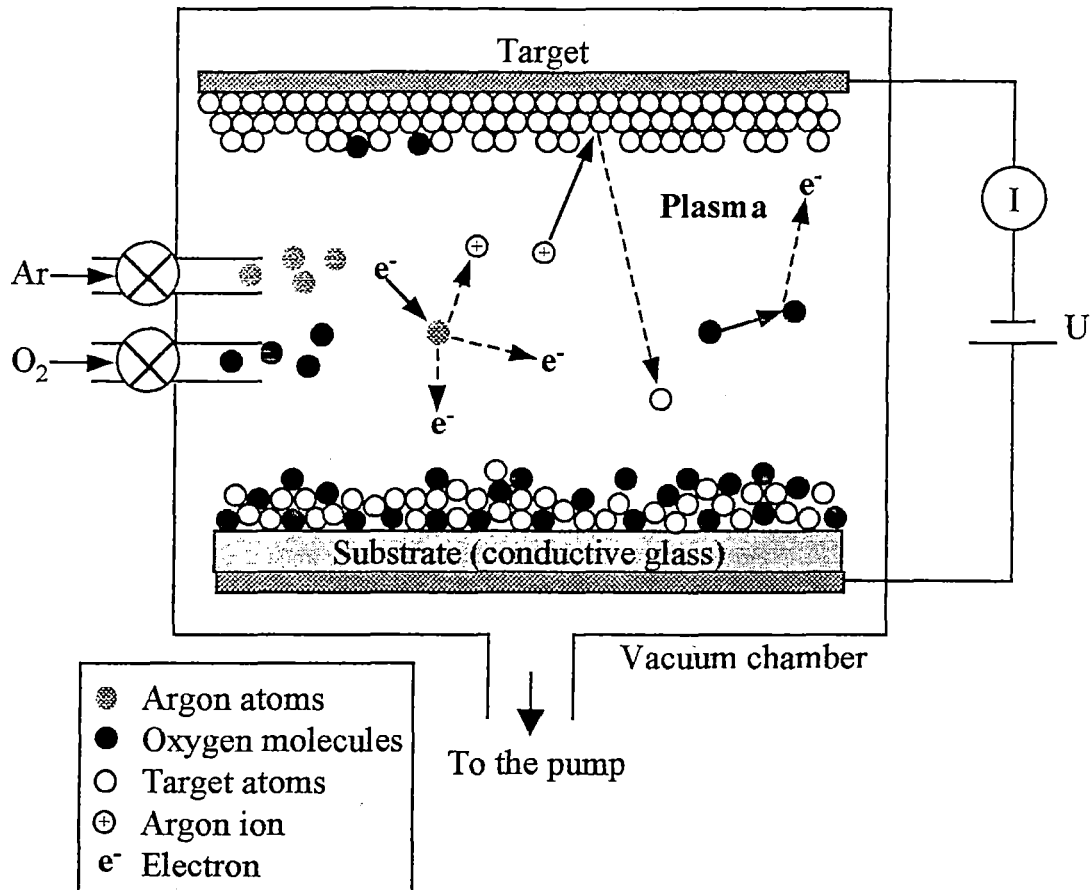
$$Y = \frac{\text{atoms ejected}}{\text{incident ions}}, \quad (4.1)$$

El rendimiento esta influenciado por la energía de las partículas incidentes, el material blanco, el ángulo incidente de las partículas y la estructura de cristal de la superficie[Wasa, 1992].

#### 4.1.2. “Sputtering” reactivo de corriente directa con magnetron

Una descarga DC es una de las técnicas más simples. El sistema está compuesto de un par de electrodos planos dónde uno de ellos es un cátodo frío y el otro es

un ánodo. Cuando la cámara “sputtering” se mantiene a una presión de 13.3 Pa de Ar y se aplican varios kilovoltios de voltaje DC con una resistencia en serie de 1 a 10 kΩ, una descarga comienza. Inicialmente una corriente pequeña circula en el sistema, pero cuando el voltaje aplicado aumenta, la corriente aumenta y se alcanza la descarga denominada “Townsend” [J.L. Vossen, 1978]. Éste es el comienzo de una avalancha que lleva a un estado estable donde el número de electrones es el mismo que el número de iones generados.



**Figure 4.2.** Representación esquemática de una cámara de “sputtering” reactiva.

El objetivo de usar un campo magnético en una cámara de “sputtering” es aumentar la ionización usando mas eficientemente los electrones. Cuando un campo magnético de fuerza  $\vec{B}$  se superpone a un campo eléctrico  $\vec{E}$  entre el blanco y el sustrato, los electrones experimentan la de Lorentz:

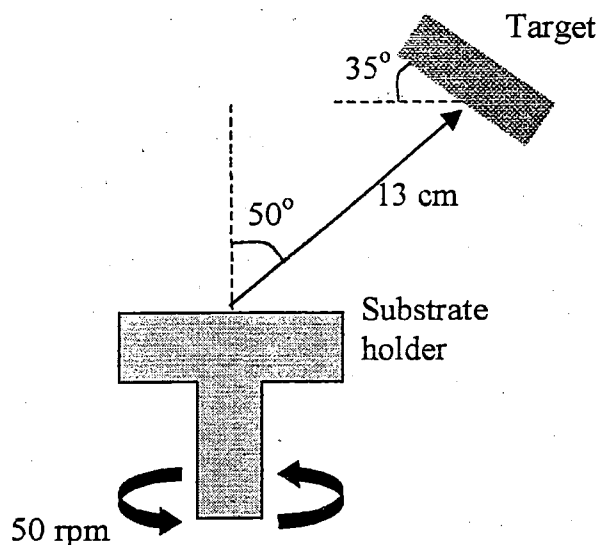
$$F_L = \frac{m dv}{dt} = -q(\vec{E} + \mathbf{v} \times \vec{B}), \quad (4.2)$$

donde  $q$ ,  $m$  y  $v$  son la carga del electrón, la masa y la velocidad, respectivamente. El campo magnético aumenta la ionización de dos maneras, primero reduce la velocidad de los electrones, y segundo aumenta el camino de los electrones [Ohring, 1992].

En un sistema de “sputtering” reactivo las películas delgadas se depositan en el sustrato en la presencia de uno o varios gases reactivos que son normalmente mezclados con un gas inerte (Ar).

#### 4.1.3. Sistema de “sputtering” empleado en el presente trabajo

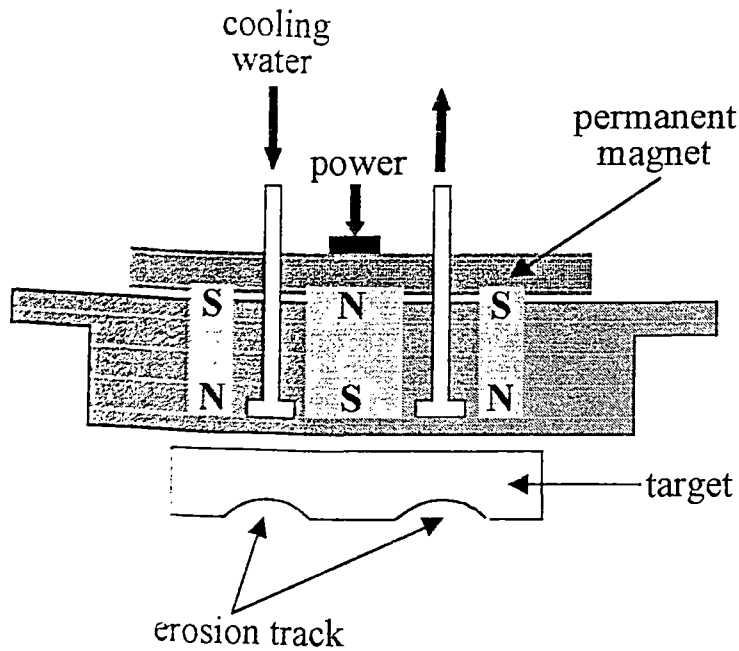
Las películas depositadas en este trabajo se obtuvieron empleando un sistema de “sputtering” basado en una cámara vacío Balzers UTT 400 [D. LeBellac, 1995][Kharrazi, 1997]. El sistema estaba provisto con un sistema del multi-blancos con cuatro magnetrones. Los blancos eran platos del 5-centímetro-diámetro de titanio (99.9%) posicionados a 13 centímetro del sustrato y a una inclinación de  $35^\circ$  con respecto al plano horizontal (Fig. 4.3.) La polaridad de cada imán era N-S-N como se muestra en figura 4.4. La temperatura del sustrato que se controló por un calentador y el sustrato se rodó durante el crecimiento de la película.



**Figure 4.3.** La geometría del sistema de “sputtering” usado en este trabajo.

Después de una evacuación a  $1.33 \times 10^{-5}$  Pa por una bomba turbomolecular, el proceso de “sputtering” tuvo lugar en una atmósfera de Ar (99.998%) mezclado con  $O_2$  (99.998%). La proporción de gases  $O_2/Ar$  se mantuvo constante y la presión total fue de  $\sim 1.6$  Pa durante el crecimiento de la película.





**Figure 4.4.** *La vista esquemática de la sección transversal del blanco del sistema de "sputtering" usado en este trabajo.*

## 4.2. Caracterización física de las películas

Se emplearon diferentes técnicas para obtener las propiedades estructurales de las películas de óxido de titanio. A continuación se describe brevemente los principios del perfilometro, de la difracción de rayos X (XRD), la microscopía de fuerza atómica (AFM), la microscopía electrónica de barrido (SEM), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), y la espectroscopia óptica e infrarroja.

### 4.2.1. Medidas de espesor de las películas

Es de importancia crucial tener una técnica adecuada por medir el espesor de las películas porque muchas de las propiedades de una película delgada dependen de esta propiedad. Una lista de algunas de las técnicas que pueden usarse para este propósito se presenta en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** *El resumen de técnicas para la determinación de espesor de la película delgadas [Ohring, 1992][Smith, 1995].*

---

**Óptico:**

Interferometría, espectroscopia de absorción y emisión, el ellipsometría,

**Mecánico:**

crystal oscilatorio y medidas de peso, el profilometría,

**Eléctrico:**

medidas de resistividad, capacitancia,.

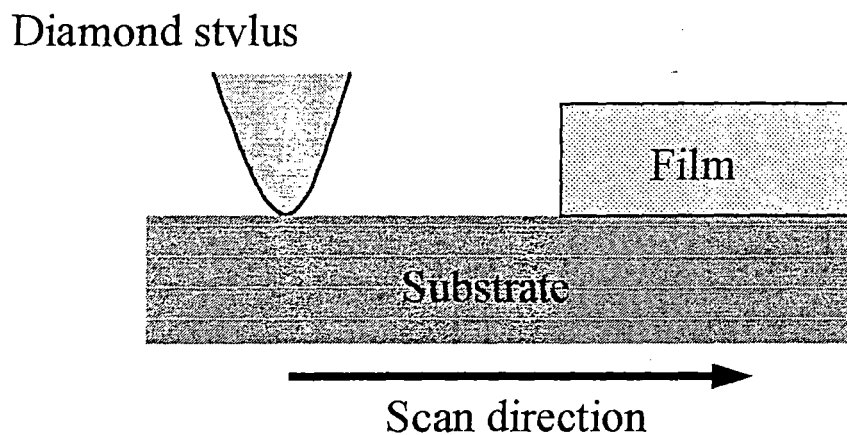
**Nuclear:**

spectroscopía RBS

**La microscopía electrónica:**

microscopía electrónica de transmisión y de barrido.

---



**Figure 4.5.** *El movimiento de la aguja durante una medida con un perfilometro*

Para las medidas de espesor se usó un perfilometro Tencor 200 con una resolución máxima de 5 Å, usando una aguja del diamante con un radio de 12.5 μm.

#### 4.2.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica poderosa que se usa para analizar los materiales cristalinos. Cada átomo expuesto a un haz de rayos X es una fuente de dispersión coherente que interferirá de una manera constructiva o destructiva con las dispersiones emitidas de los átomos vecinos. La diferencia del camino entre dos rayos que interfirieron constructivamente es simplemente  $2d\sin\theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia y  $d$  es la distancia interplanar. Esto lleva a la formulación de Bragg

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (4.3)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación X y  $n$  es el orden de la reflexión.

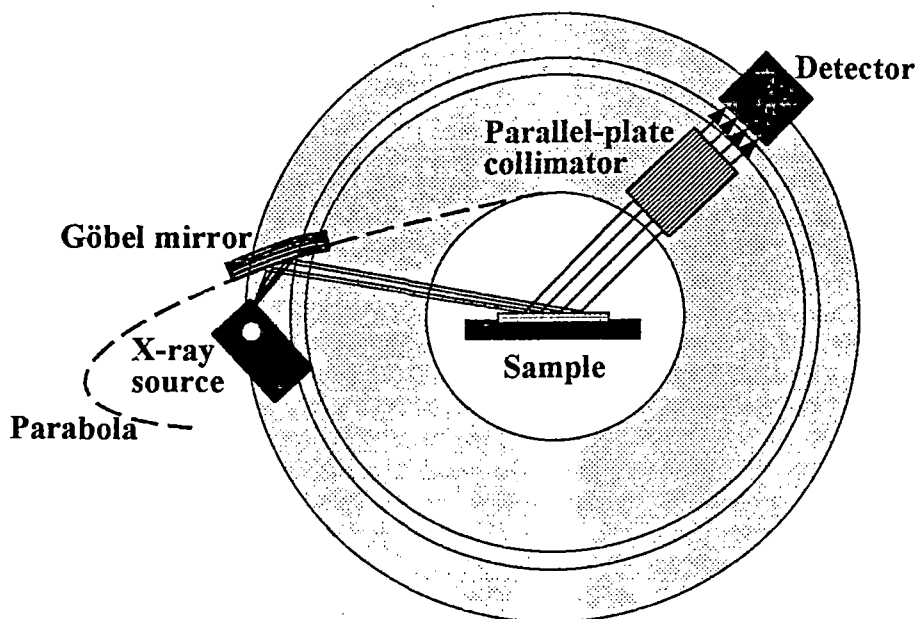
Las condiciones ideales nunca existen, por lo que se debe considerar varios tipos de aproximaciones a la realidad. Por ejemplo encontramos que un cristal muy pequeño (menos de aproximadamente 0.1 μm) causa que ensanchamiento del haz difractado. Un tratamiento a este problema lo brinda

$$g = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta}, \quad (4.4)$$

que es conocida como la fórmula de Scherrer y se usa para estimar el tamaño de grano  $g$  de cristal, midiendo el ensanchamiento de la línea de difracción  $B$ , a la mitad de su intensidad máxima.

Al estudiar las películas delgadas, se recomendaba usar incidencia rasante que es un método que hace posible obtener más información sobre la película. La figure 4.6 muestra la geometría de este sistema implementado con un colimador y un espejo Göbel como monocromador.

En este trabajo las medidas de XRD se llevaron a cabo en un Siemens D5000 utilizando una radiación CuK $\alpha$ , o usando una unidad de incidencia rasante. Se usaron datos de las normas para TiO $_2$  para identificar la difracción de las películas [los Datos, #11] y se usó la fórmula de Scherrer's [Cullity, 1959] para estimar el tamaño de grano.



**Figure 4.6.** *La representación esquemática de incidencia rasante de un haz de rayos X, empleando un espejo de Göbel y un collimador paralelo*

#### 4.2.3. Microscopía de fuerza atómica

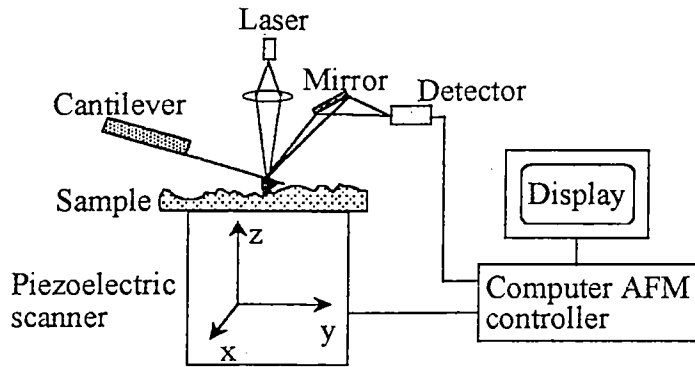
La microscopía de fuerza atómica es único de los numerosos métodos de microscopía túnel de barrido (STM) que se ha inventado en paralelo con el desarrollo de la propia técnica de STM [Binnig, 1982][Binnig, 1986][Wiesendanger, 1992].

Una información importante que puede obtenerse de las medidas de AFM es la raíz el cuadrada media (RMS) de la rugosidad de una superficie  $R_{AFM}$

$$R_{AFM} = \left[ \frac{\sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M z_{nm}^2}{NM} \right]^{1/2}, \quad (4.5)$$

donde el  $z_{nm}$  es la diferencia de altura del nivel medio para los puntos cuyas coordenadas están dadas por los números  $n$  y  $m$ . Los datos en el  $R_{AFM}$  fueron obtenidos empleando un programa proporcionado con el instrumento.

La figure 4.7 muestra el diagrama experimental de un microscopio AFM. Las películas fueron caracterizadas usando un microscopio de fuerza atómico, Nanoscope II o III.

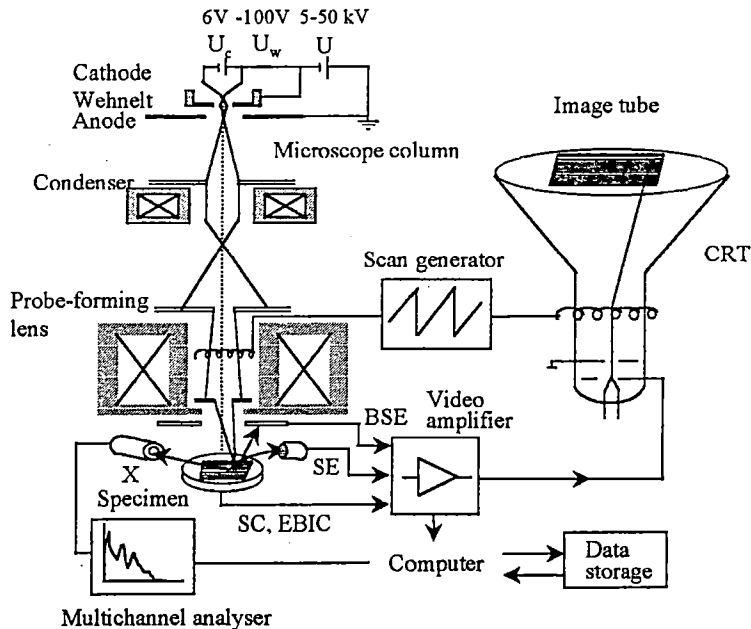


**Figure 4.7.** El diagrama esquemático de un microscopio de fuerza atómica.

#### 4.2.4. Microscopía electrónica de barrido

En un microscopio electrónico de barrido, electrones de alta energía son enfocados en un haz fino que barre la superficie de una muestra. Después de muchas interacciones es posible obtener la imagen de la superficie de la muestra.

El principio del SEM se muestra en la Fig. 4.8. Los electrones de un cátodo son acelerados por un voltaje de 1-50 kV entre el cátodo y ánodo. El haz se condensa y se colima por medio de lentes magnéticas hasta que disipa su energía en la muestra. Los electrones emitidos consisten en electrones secundarios (SE), electrones del backscattering (BSE) y electrones Auger. Los electrones SE y BSE llevan la información sobre la topografía de la muestra.



**Figure 4.8.** Principios del microscopio electrónico de barrido (los electrones retrodispersados=BSE, los electrones secundarios=SE, corriente de la muestra=SC, rayos X=X, tubo de rayos catódicos=CRT) [Reimer, 1985].

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico Zeiss DMS 960 microscopio. Para evitar efectos de carga, las muestras se recubrieron con una película delgada de oro.

#### 4.2.5. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía de electrónica de transmisión constituye una de las herramientas más eficaces para la caracterización estructural de materiales debido a la posibilidad de ganar amplificación alta de las imágenes analizadas. En TEM un haz de electrones es termoiónicamente emitido y acelerado a 100 keV o más (1 MeV para microscopios de alta resolución), se enfoca hacia una muestra usando las lentes magnéticas (las lentes del condensador) y, finalmente, para a través de la muestra por un voltaje aplicado. Las colisiones elásticas de los electrones del haz con el campo potencial de los iones de la muestra, produce un patrón de difracción. Las colisiones inelásticas entre el haz de electrones y los electrones de la muestra, da una absorción compleja y los efectos de dispersión, produciendo variaciones espaciales en la intensidad del haz transmitido.

El haz de electrones difractado primario pasa a través de un arreglo de lentes magnéticas, denominadas objetivas, para formar la primera imagen, que luego es magnificada para formar la segunda imagen.

Hay dos modos básicos de funcionamiento del TEM que depende de cómo el haz de electrones llega al plano focal posterior de la lente objetiva [Williams, 1996]:

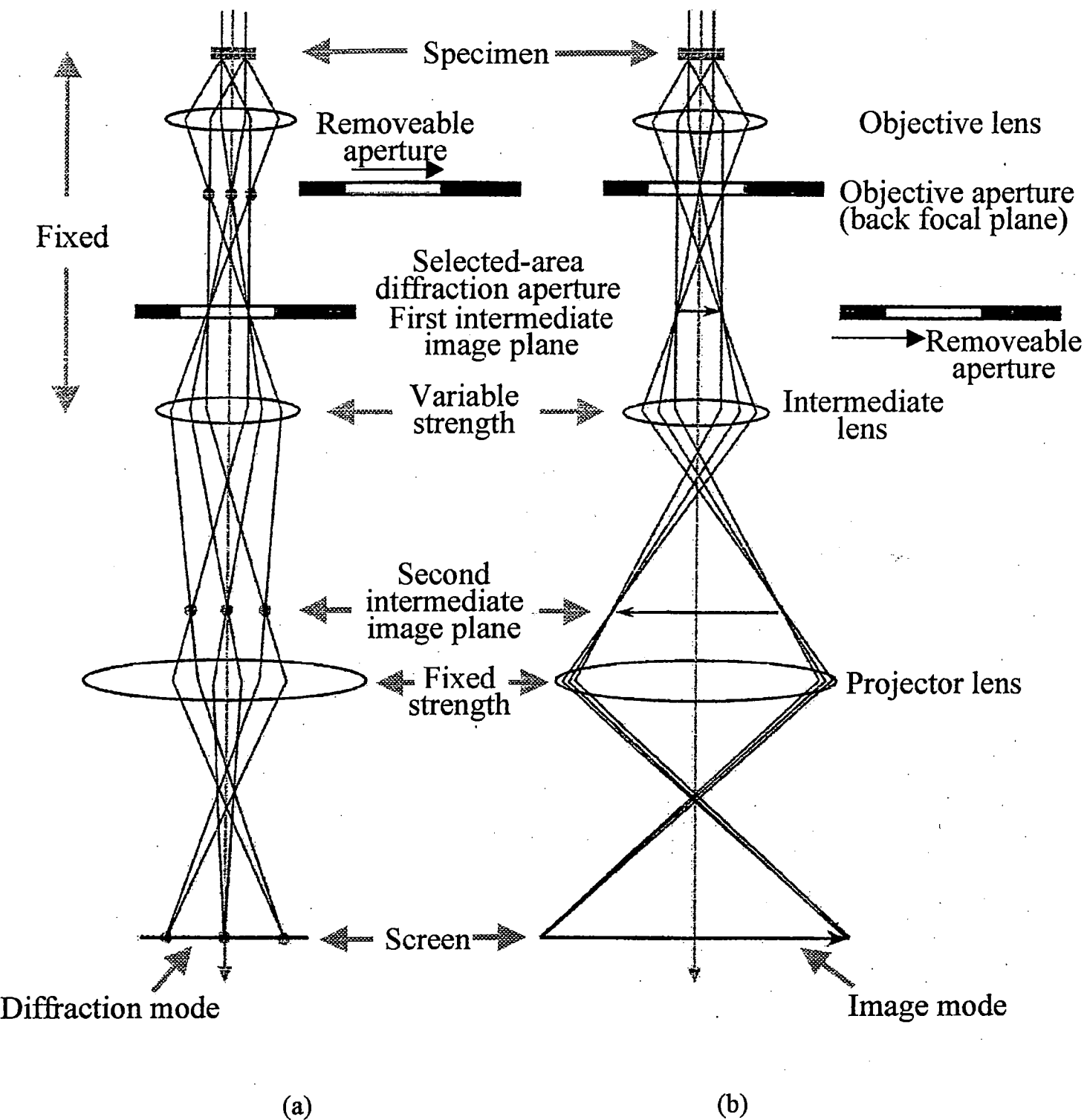
- **Modo difracción**, el plano focal de la lente objetiva actúa como plano objetivo para las lentes intermedias.
- **Modo imagen**, el plano del objeto de las lentes intermedias es el plano de imagen de las lentes objetivas.

La figure 4.9 muestra estos dos modos del funcionamiento básicos del TEM.

La alta magnificación de los instrumentos de TEM es un resultado de la longitud de onda eficaz de los electrones que pueden obtenerse de la ecuación de Broglie,

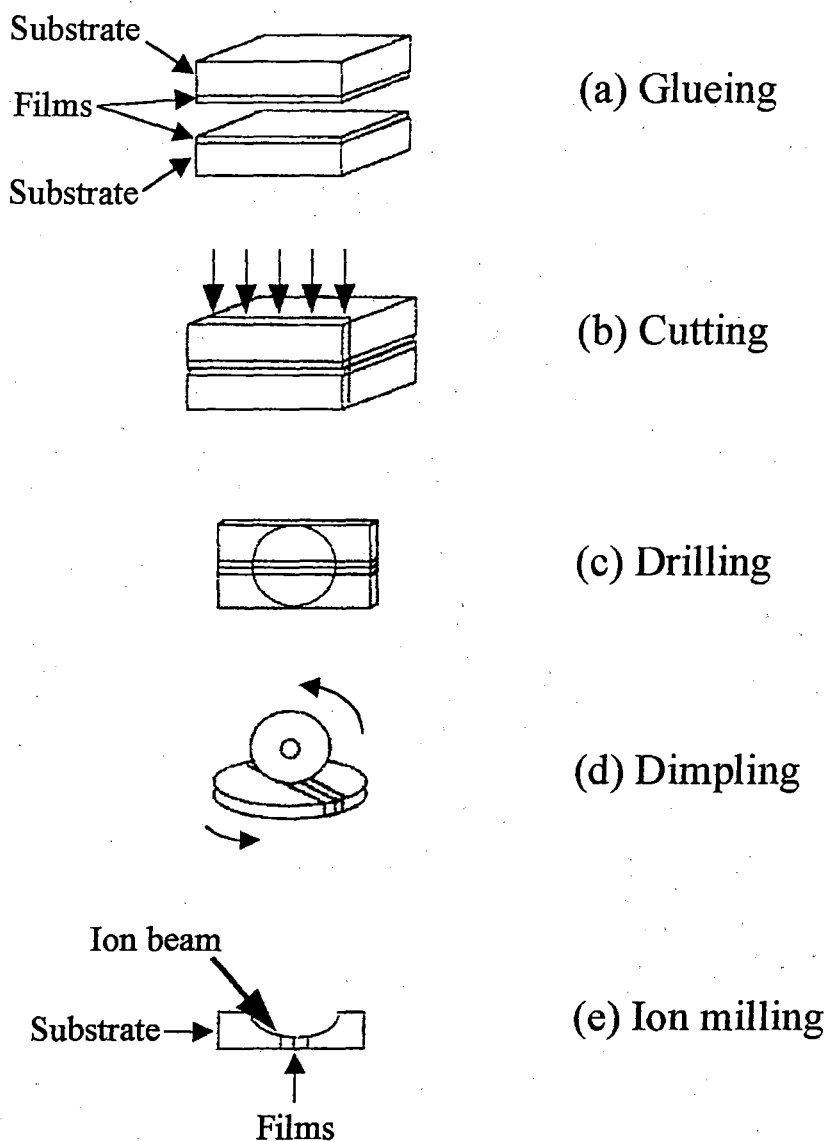
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mqV}}, \quad (4.6)$$

donde  $m$  y  $q$  son la masa y carga del electrón, y  $h$  es la constante del Planck, y  $V$  es el potencial eléctrico usado para la aceleración de los electrones. Así para un electrón de 100-keV, su longitud de onda es de  $\lambda=0.04 \text{ \AA}$ , que es mucho más pequeño que el diámetro de un átomo.



**Figure 4.9.** Representación esquemática de los modos de funcionamiento básicos en el TEM: (a) proyecta el patrón de difracción en la pantalla y (b) proyecta la imagen en la pantalla. [Williams, 1996].

Dado que el haz de electrones tiene que pasar la muestra es muy importante contar con un espesor adecuado para que se obtenga una intensidad suficiente en la pantalla. Por ello las muestras deban ser menores de 100 nm. Este requerimiento demanda técnicas especiales de preparación de la muestra. La figure 4.10 muestra la sucesión que se usó para la preparación del análisis de la sección transversal de las muestras estudiadas en la presente tesis. Los pasos mostrados son el *pegado* de dos pedazos de la muestra para formar una estructura emparedado, seguido por un *corte* de esta estructura con un diamante y luego un *taladrado* de cada corte. Los pasos finales consisten en el *dimpling* del espécimen a  $\sim 10 \mu\text{m}$  y el bombardeo con el *ion milling* hasta conseguir  $\sim 100 \text{ nm}$ .



**Figure 4.10.** Preparación de las muestras para el análisis de la sección transversal de las muestras de óxido de titanio.



Para la investigación de la sección transversal del óxido del titanio se usó, un microscopio Jeol 2000 FX II que fue operado a 200 kV.

#### 4.2.6. Medidas ópticas

Para evaluar las propiedades ópticas de las películas sensibilizadas y no sensibilizadas fue necesario medir la transmitancia y reflectancia espectral.

En algunos casos se calculo la transmitancia luminosa  $T_{lum}$

$$T_{lum} = \frac{\int T(\lambda) \Gamma_e(\lambda) d\lambda}{\int \Gamma_e(\lambda) d\lambda} \quad (4.7)$$

donde  $\Gamma_e$  es una función que pondera la respuesta del ojo humano y  $T$  es el transmitancia.

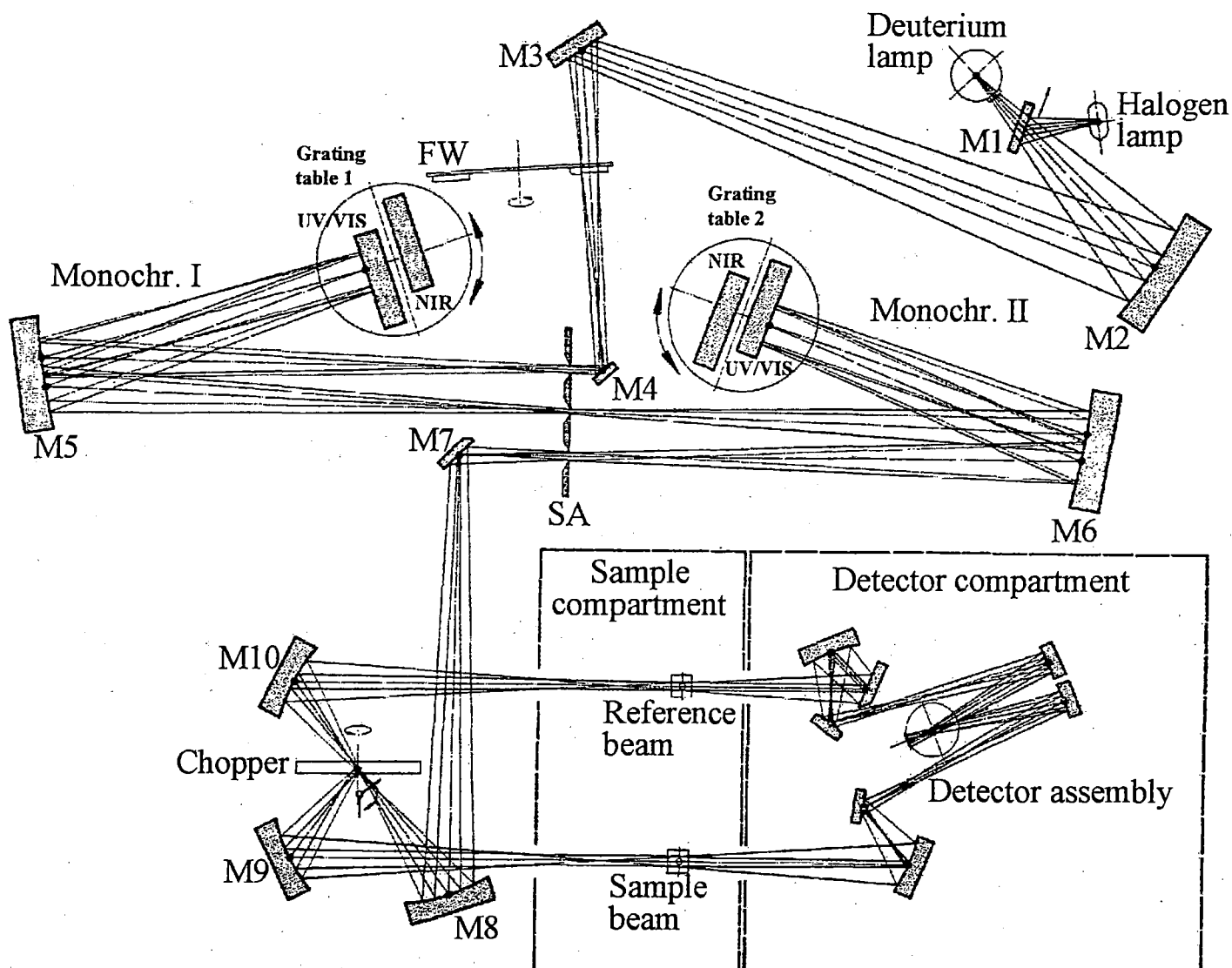
Las medidas ópticas se realizaron usando dos espectrofotómetros: el espectrofotómetro Beckman 5240 y espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 9. Ambos pueden ser operados en el rango de 0.3 – 2.5  $\mu\text{m}$ . A continuación presento las características más importantes de estos espectrofotómetros.

- **Beckman 5240 spectrophotometer**

Los componentes más importantes de este espectrofotómetro son un suministro de poder, un monocromador, lamparas de UV/VIS (tungsteno o deuterio) con un cambiador de fuente automático, una lampara para el rango infrarrojo cercano (tungsteno), registrador electrónico, compartimiento grande para la muestra, detector para los rangos UV/VIS (tubo fotomultiplicador) y detector para el rango NIR (celda de PbS).

Este instrumento también estaba provisto con una esfera integrando que era cuché dentro con BaSO<sub>4</sub>. Este accesorio es conveniente para muestras ásperas que esparcen la luz entrante.

La señal total y difusa para la transmitancia y reflectancia fue medida para películas de óxido de titanio depositadas sobre SnO<sub>2</sub>:F. Para las resultados exactos se realizaron dos medidas: una para la muestra y una para la de la referencia.

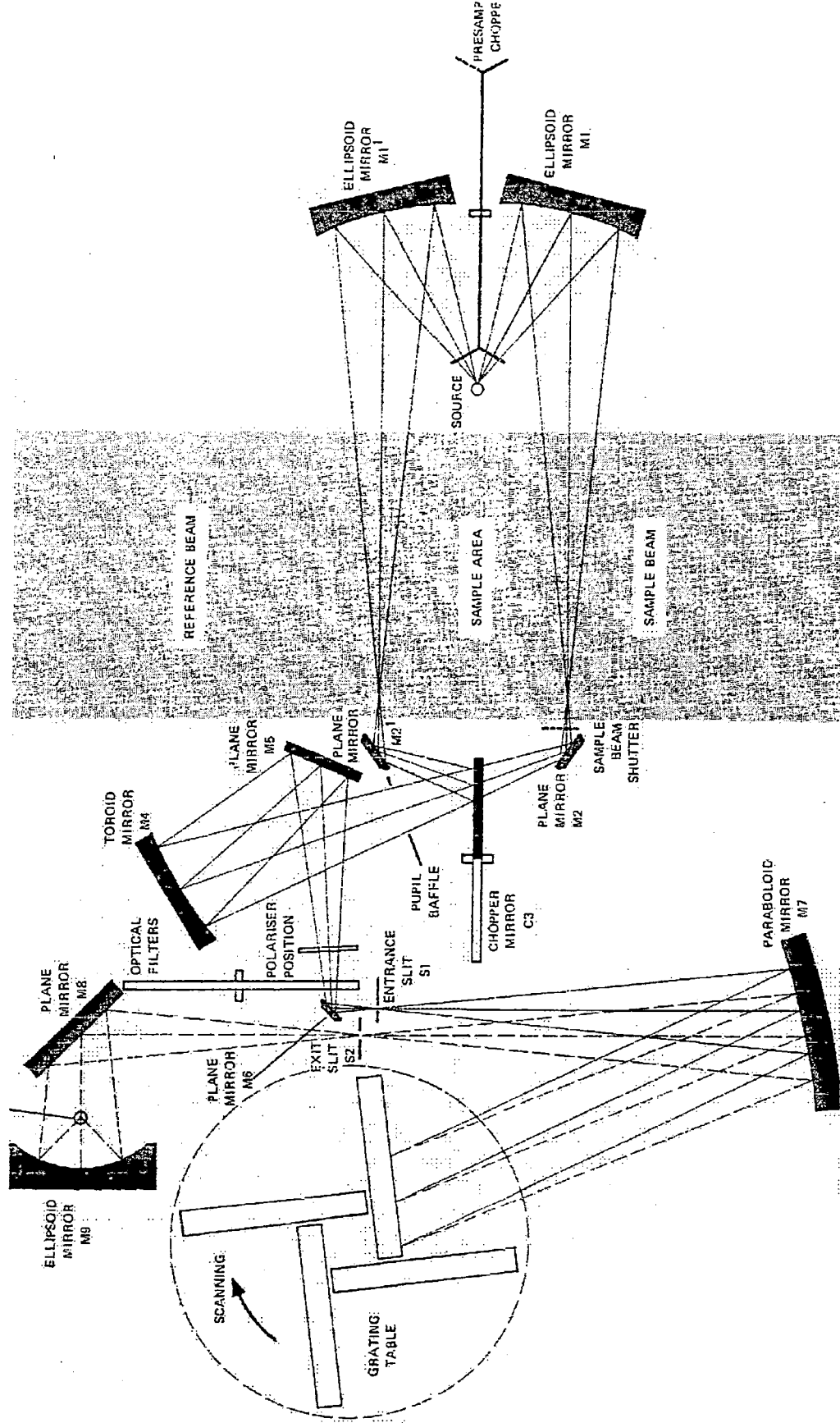


**Figure 4.11.** Representación esquemática del sistema óptico del espectrofotómetro Perkin-Elmer. Los símbolos que M y SA denotan que espejo y rendija, respectivamente.

• **Perkin-Elmer Lambda 9 spectrophotometer**

Éste es un instrumento de doble haz con un sistema óptico de doble monocromador. Se usaron rejillas holográficas para crear luz monocromática en el rango de UV/VIS.

Las dos fuentes de la radiación fueron: una lámpara del deuterium (rango UV) y una lámpara de halógeno (rango VIS y NIR). Estas dos fuentes fueron prealineadas, y el espectrofotómetro cambiaba de fuente automáticamente durante el registro del espectro. La figure 4.11 muestra esquemáticamente el sistema óptico de este equipo.



**Figure 4.12.** Representación esquemática del sistema óptico de un espectrofotómetro Perkin-Elmer 983 IR. Los símbolos M y S denotan el espejo y rendija, respectivamente.

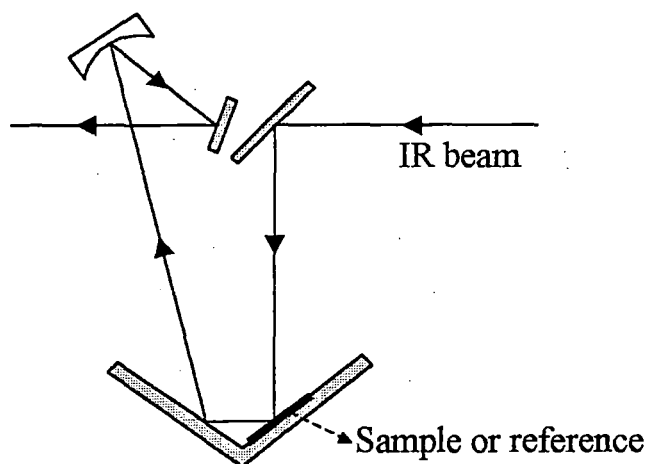
El sistema de detección consiste en un fotomultiplicador usado para los rangos UV/VIS y un detector de PbS para el rango NIR. Para las medidas de transmitancia el espectrofotómetro se operó a incidencia normal con aire como referencia. Este instrumento también estaba provisto con una esfera integradora.

Para los sistemas líquidos se posicionó un accesorio en el camino del haz analizador.

#### 4.2.7. Medidas de reflectancia infrarroja

La espectroscopia de reflectancia infrarroja para materiales semiconductores es muy útil para el estudio de sus propiedades dieléctricas y estructurales [Gervais, 1974][Gervais, 1974]. En el estudio de películas delgadas es posible excitar modos longitudinales (LO) con la luz polarizada tipo p para grandes ángulos de incidencia [Berreman, 1963]. Las excitaciones LO son las que tienen la dirección de vector de la polarización (describe en que dirección los iones mueven) paralelo a las direcciones de la propagación del vector onda. [Ashcroft, 1976]

Las medidas de reflectancia infrarrojas se realizaron usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 983. La figure 4.12 muestra el diagrama del sistema óptico. La radiación emitida por un tubo cerámico sometido a calentamiento es dividido en dos haces, un haz pasa a través de la que absorbe radiación de un determinado número de onda que corresponde a sus frecuencias de vibración moleculares características, mientras el otro haz sirve como una referencia. Luego los dos haces se combinan por medio de un espejo rotatorio. El haz resultante está entonces constituido por la radiación que proviene de la muestra y de la referencia. Este haz pasa a través de un monocromador donde se dispersa en una rejilla. Finalmente la radiación transmitida es enfocada en una termocupla.



**Figure 4.13.** Diagrama óptico del accesorio de reflectancia de ángulo variable para las medidas de infrarrojo.

Las medidas de reflectancia se realizaron usando la luz polarizada tipo p a un ángulo de incidencia de  $60^\circ$ , usando un accesorio que permitía variar el ángulo de manera continua desde  $15^\circ$  hasta  $75^\circ$ . El diagrama óptico del accesorio se muestra en figura 4.13. Las medidas se realizaron usando un espejo de Al como referencia.

### 4.3. La determinación de la cantidad de colorante en las películas sensibilizadas

La determinación del colorante en las películas sensibilizadas se realizó por medio de medidas de transmitancia visible que permitieron dar información de la cantidad de moléculas de colorante por el volumen de película, y por medio de la espectroscopia de masas de ion secundario que dio la información sobre la distribución de profundidad del colorante.

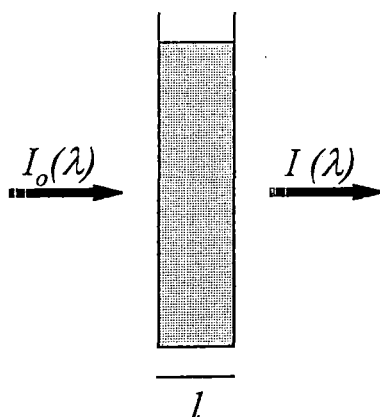
#### 4.3.1. Medidas de transmitancia–Ley de Lambert-Beer.

Cuando una intensidad incidente de una longitud de onda específica  $I_o(\lambda)$  atraviesa una muestra de longitud  $l$  que tiene las especies absorbentes  $J$  en una concentración molar  $[J]$ , la intensidad después disminuye a  $I(\lambda)$  (Figura 4.14) variando según la denominada la ley de Lambert-Beer [Atkins, 1994]:

$$\log \frac{I(\lambda)}{I_o(\lambda)} = -\varepsilon [J] l, \quad (4.8)$$

donde las pérdidas debido a la reflectancia no se consideran.

La cantidad  $\varepsilon$  se denomina coeficiente de absorción molar o el coeficiente de la extinción y sus unidades normalmente se expresan en  $\lambda \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .



**Figure 4.14** Representación de las intensidades involucradas en la aplicación de la ley de Lambert-Beer.

El absorbancia  $A$  se define por el producto del adimensional de  $\epsilon[Jl]$  y desde que la transmitancia  $T$  se define como la proporción  $I(\lambda)/I_0(\lambda)$ , estas dos cantidades están relacionadas como sigue:

$$\log T = -A \quad (4.9)$$

Cuando los transmittance pueden medirse experimentalmente la absorbancia puede calcularse. Usando soluciones con concentraciones conocidas, el coeficiente de absorción puede determinarse y la concentración desconocida de una solución específica puede hallarse.

En este trabajo los dimensiones del transmittance se realizaron en el espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 9 y los cálculos para las concentraciones de la solución se realizaron a 510 nm

#### 4.3.2. Espectroscopía de masas de ion secundario

El bombardeo de una superficie por un haz de iones primarios seguida por la separación de las especies emitidas por medio de un espectrofotómetro de masas constituye la espectroscopía de masas de ion secundario.

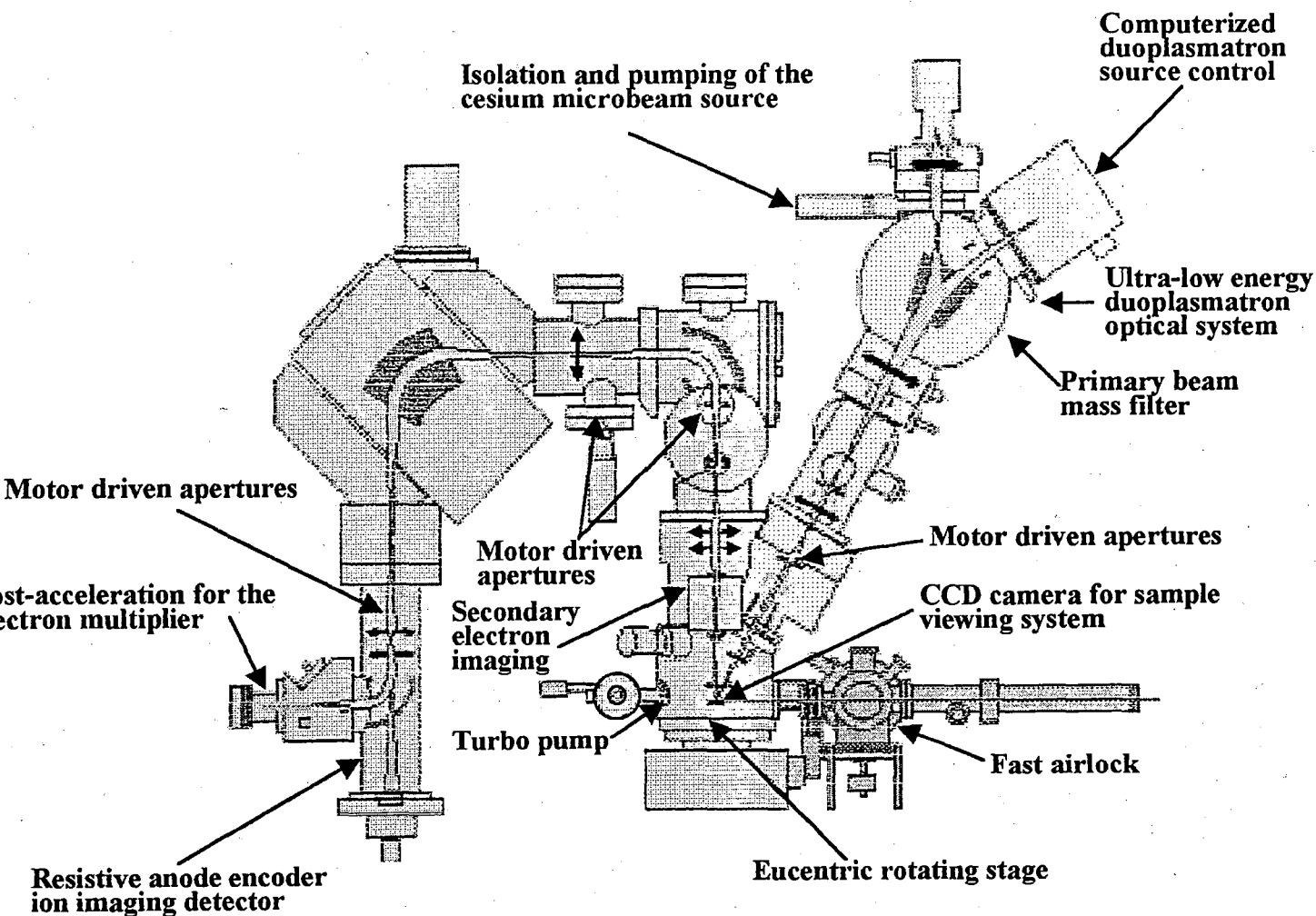
Hay dos clases de SIMS que puede distinguirse del punto de vista de los modos principales de empleo [A. Lodding, 1997]:

- **SIMS estático** aspira a lo mínimo de erosión superficial, para lo cual las dosis del ion primario debe mantenerse debajo de  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. Éste es un nivel al que casi cada ion primario incide en un área fresca de la muestra. El modo de SIMS estático está principalmente dirigido en la caracterización químico-molecular de las capas extremas del sólido o líquido, y es así particularmente útil en el estudio de materiales biológicos, polímeros y los materiales orgánicos.
- **SIMS dinámico** se utiliza principalmente para la determinación de concentraciones y/o las distribuciones topográficas de elementos (o isótopos) en capas de hasta varias micras en los sólidos. En el modo de SIMS dinámico, la dosis del ion primaria no está limitada y excede los  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. El espécimen es erosionado continuamente debido al proceso de sputtering que permite analizar el volumen de la muestra

La figura 4.15 muestra las principales características de un instrumento SIMS moderno (Cameca IMS 6f), este equipo consiste de:

- dos haces primarios
- una pre-cámara
- una cámara para la muestra
- un sistema óptico para formar la imagen de los electrones secundarios y
- un sistema computarizado de adquisición de datos

En el presente trabajo se uso un equipo Cameca IMS 3f en el modo dinámico para determinar la distribución del colorante en las películas de oxido de titanio.

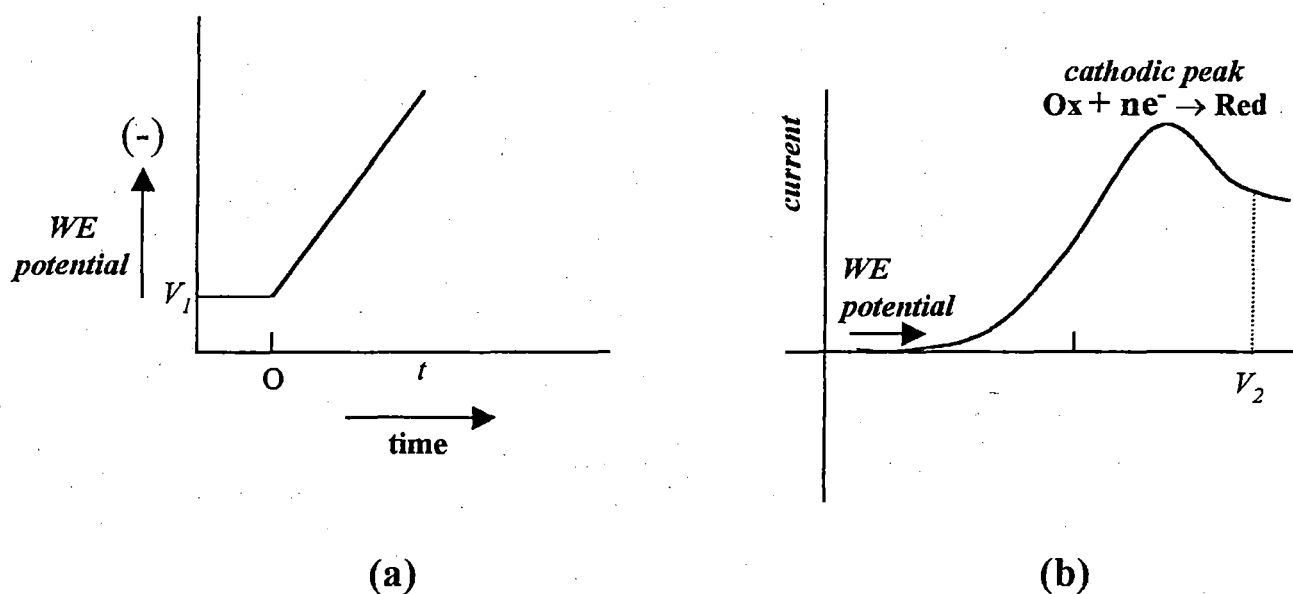


**Figura 4.15.** Esquema de un espectrofotómetro de masas de ion secundario tipo Cameca IMS 6f.

## 4.4. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de películas sensibilizadas y no sensibilizadas

### 4.4.1. Voltametría lineal y cíclica

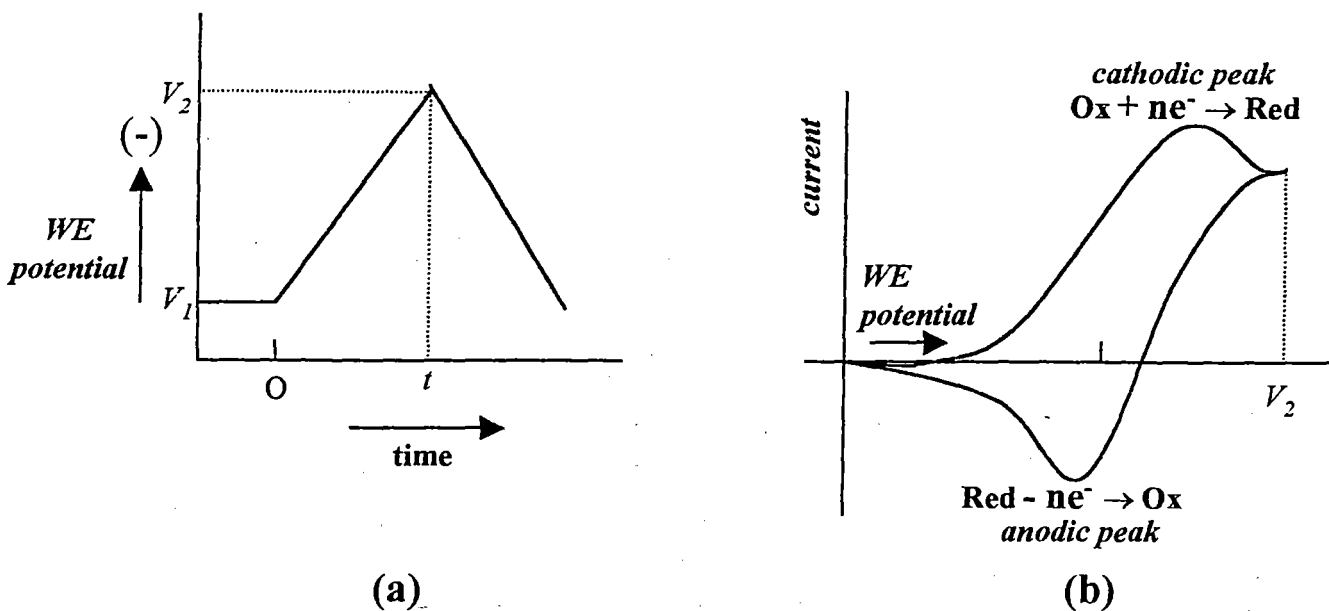
La voltametría lineal LSV (también conocida como polarografía) es el nombre común para la cronoamperometría. En esta técnica la corriente se registra en función del potencial, el electrodo de trabajo WE es controlado por un potenciostato, que generalmente varía el potencial del electrodo de trabajo de manera lineal con el tiempo (Fig. 4.16a). Cuando el potencial se mueve hacia potenciales negativos la densidad electrónica del electrodo aumenta (se desplaza el nivel de Fermi a energías mayores).



**Figura 4.16.** (a) variación de potencial con el tiempo y (b) corriente resultante vs. potencial en la voltametría lineal.

La voltametría cíclica es una técnica comúnmente aplicada para examinar un sistema nuevo [Bard and Faulkner, 1980][Skoog and Leary], porque da información de los potenciales envueltos en las reacciones, de la cristalinidad de la muestra, de la intensidad de corriente involucrada en las reacciones, así como de los procesos cinéticos.





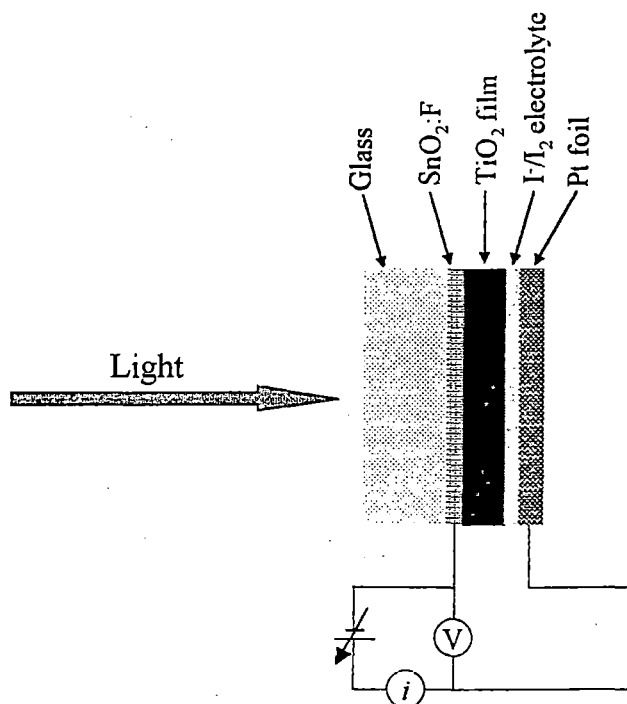
**Figura 4.17.** (a) *variación de potencial con el tiempo y (b) corriente resultante vs. potencial voltametría cíclica.*

Las medidas de voltametría cíclica se realizaron para obtener información de la porosidad de las películas de óxido de titanio por medio de la evaluación de moléculas de viologeno absorbidas en la superficie, para ello se considero que las reacciones fueron nerstianas. Para estas medidas las películas fueron sumergidas en una solución etanólica al  $1 \times 10^{-5}$  M de N(phophono-3-propyl),N'-methyl-4,4'-bipyridinium dibromide. Las medidas se realizaron en un sistema ECO Chemie Autolab/GPES empleando como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl en una solución de LiCl en acetonitrilo.

#### 4.4.2. Medidas de eficiencia solar

Las medidas de eficiencia solar se realizaron en películas de óxido de titanio depositadas sobre  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , utilizando un contra electrodo de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  y un electrolito de una solución de 0.5 M LiI/0.05 M  $\text{I}_2$  y 0.5 M 4-tert-butyl-piridina en 3-metoxi-propionitril.

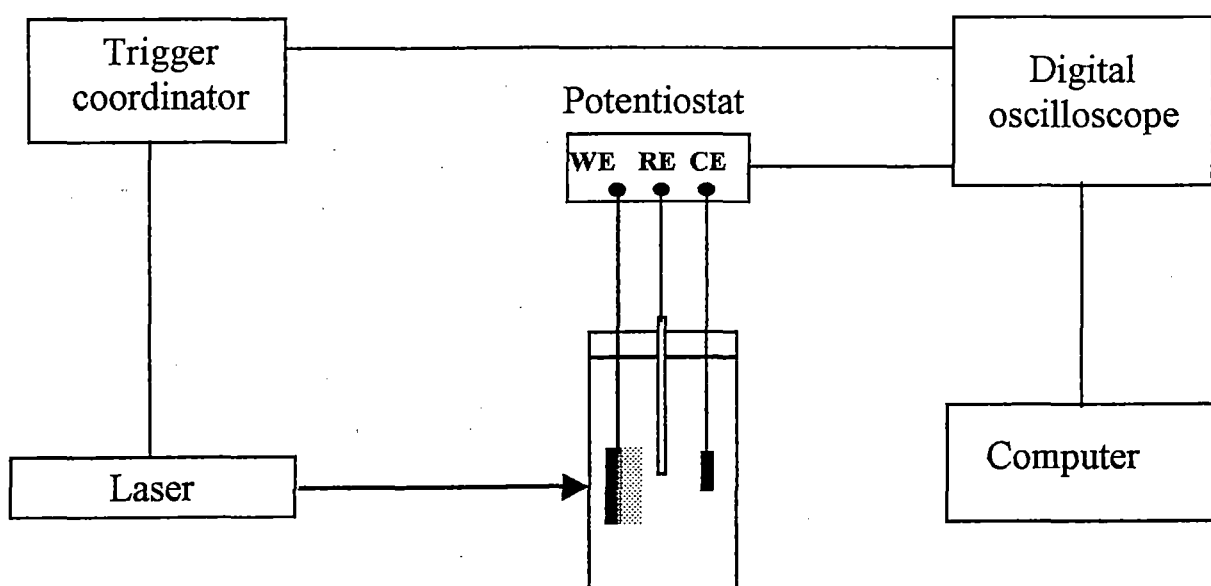
Las celdas fueron irradiadas con una lámpara Light Drive 1000 (tipo 1400-E2/1) con un filtro de infrarrojo. Las características corriente-voltaje se registraron variando un potencial externo que compensaba el fotopotencial originado por la iluminación, a la vez que se media la corriente (Fig. 4.18). La eficiencia fotoeléctrica se calculó con relación al espectro solar [Gómez, 2000]



**Figura 4.18.** Representación del circuito empleado para medir la característica corriente-voltaje para las celdas de oxido de titanio sensibilizado.

#### 4.4.3. Determinación de la fotocorriente en función del tiempo

Estas medidas se realizaron en un sistema de tres electrodos usando una celda de cuarzo. La corriente se midió con un osciloscopio Hewlett-Packard 54600<sup>a</sup>. La fuente de luz fue un láser ELI-94 Estonian Academy of Science con una duración de 30 ns a una longitud de onda de 308 nm. La energía del pulso fue de ~40mJ. Medidas similares han sido reportadas anteriormente [Solbrand, 1997].



**Figura 4.19.** Representación del arreglo experimental para las medidas de fotocorriente en función del tiempo.

## Referencias

1. D.A. Glocker and S. I. Shanb, eds., Handbook of Thin Film Process Technology-Sputtering, IOP, Bristol, 1995.
2. B. Chapman, Glow Discharge Processes, Willey, New York, 1980.
3. K. Wasa and S. Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition: Principles, Technology and Applications, Noyes, Park Ridge, USA, 1992.
4. J.L. Vossen and R. Kern, eds., Thin Films Processes, New York, 1978.
5. M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic, New York, 1992.
6. D. LeBellac, G.A. Niklasson, and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **77**:6145 (1995).
7. M. Kharrazi, Lic. Thesis in Department of Material Science, Uppsala University, Uppsala, 1997.
8. D. L. Smith, Thin-Film Deposition, McGraw-Hill, New York, 1995.
9. International Center for Diffraction Data, files 21-1272 and 21-1276.
10. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, 1959.
11. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**:57 (1982).
12. G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**:930 (1986).
13. R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, and W. Baumeister, Scanning Tunneling Microscopy II, Springer, Berlin, 1992.
14. L. Reimer, Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
15. D. B. Williams and C.B.Carter, Transmission Electron Microscopy, Plenum, New York, 1996.
16. F. Gervais and B. Piriou, *Phys. Rev. B* **10**:1642 (1974).
17. F. Gervais and B. Piriou, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**:2374 (1974).
18. D. W. Berreman, *Phys. Rev.* **130**:2193 (1963).
19. N. Ashcroft and D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College, Florida, 1976.
20. P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford, New York, 1994.
21. A. Lodding and U. Södervall, Surface Characterization: a Users Approach in Chapter 13 "Dynamic Mode Secondary Ion Mass Spectrometry", Wiley, 1997.
22. W. Katz, Concise Encyclopedia of Material Characterization, Pergamon, Oxford, 1993.

23. A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 1980.
24. D. A. Skoog and J. J. Leary, Principles of Instrumental Analysis, Saunders College, New York, 1992.
25. A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, Fundamentals of Solar Cells-Photovoltaic Solar Energy Conversion, Academic, New York, 1983.
26. S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, New York, 1981.
27. A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95:49 (1995).
28. H. Rensmo, H. Lindström, S. Södergren, A.-K. Willstedt, A. Solbrand, A. Hagfeldt, and S.-E. Lindquist, *J. Electrochem. Soc.* 143:3173 (1996).
29. M. Gómez, E. Magnusson, E. Olsson, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, and C. G. Granqvist, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 62:259 (2000).
30. A. Solbrand, H. Lindström, H. Rensmo, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, and S. Södergren, *J. Phys. Chem. B*, 101:2514 (1997).

## CAPÍTULO 5

### PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO CON ESPESORES DIFERENTES

Las celdas solares sensibilizadas se produjeron básicamente mediante tres pasos: preparación de las películas de óxido del titanio, sensibilización de las películas depositadas y construcción del dispositivo de la celular solar.

El rendimiento de la célula solar sensibilizada es afectado por las propiedades estructurales y morfológicas del óxido del titanio que a su vez depende en las condiciones de la preparación. Por lo cual, habrán más posibilidades de entender los diferentes procesos por cuanto más se entiendan las características microestructurales del óxido del titanio.

#### 5.1. Preparación de las películas

Las películas de óxido de titanio fueron preparadas por la técnica de "sputtering" reactivo de corriente directa con magnetron tal como se presenta en la sección 4.1.3. Las películas se depositaron en un sustrato de vidrio de 3 mm de espesor recubierto con  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , que es un conductor transparente de una resistencia de 8  $\Omega$ .

Se prepararon cuatro series de películas, la tabla 5.1 muestra los parámetros usados para el crecimiento de las películas.

**Tabla 5.1.** *Las condiciones echando saliva al hablar para películas de óxido de titanio depositadas con el thicknesses diferente*

---

#### Serie d1

Temperature (°C): 250,      O<sub>2</sub>/Ar gas flow ratio: 0.055  
Current (A): 0.99,      Pressure (Pa): ~1.6

<i>d</i> (nm)	Rate of deposition (nm/s)
170	0.54
430	0.48
600	0.50
1040	0.50

### Serie d2

Temperature (°C): 250, O<sub>2</sub>/Ar gas flow ratio: 0.052  
Current (A): 0.99, Pressure (Pa): ~1.7 Pa

<i>d</i> (nm)	Rate of deposition (nm/s)
1900	0.38
4200	0.30
6700	0.41
8000	0.44

### Serie d3

Temperature (°C): 250, O<sub>2</sub>/Ar gas flow ratio: 0.068  
Current (A): 0.99, Pressure (Pa): ~1.7 Pa

<i>d</i> (nm)	Rate of deposition (nm/s)
150	0.16
270	0.16
1100	0.21
2000	0.22
10000	0.46

### Serie d4

Temperature (°C): 250, O<sub>2</sub>/Ar gas flow ratio: 0.054  
Current (A): 0.99, Pressure (Pa): ~1.7 Pa

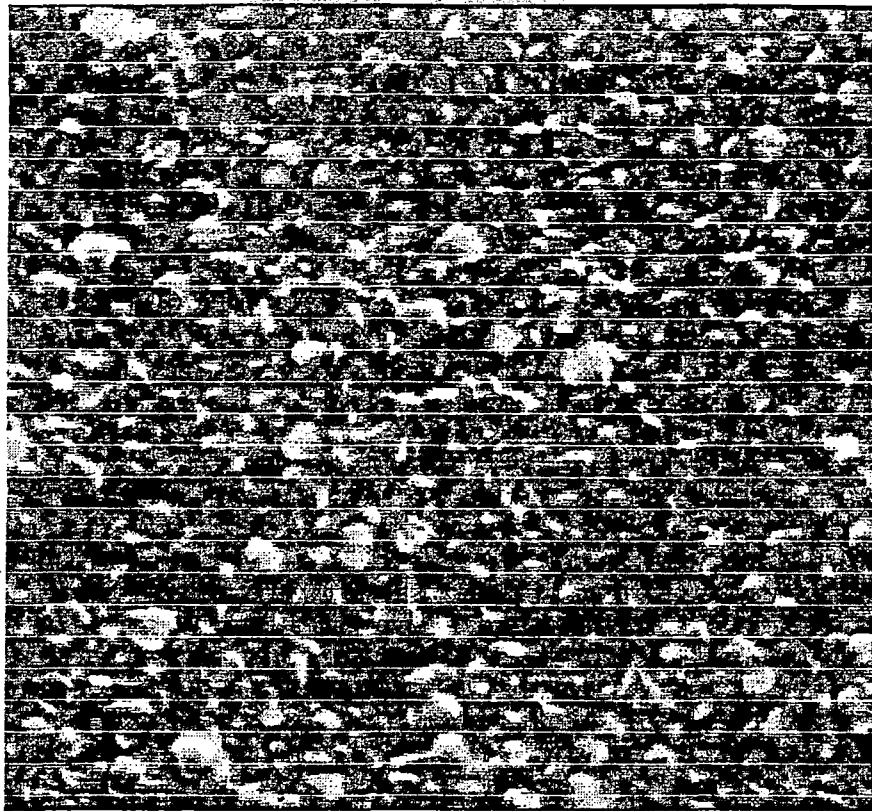
<i>d</i> (nm)	Rate of deposition (nm/s)
3000	0.33
4700	0.37
7000	0.43
9700	0.49

---

## 5.2. Datos de morfología, rugosidad y porosidad

En esta sección presento los estudios realizados para entender cómo varían con el espesor la morfología y la rugosidad de las películas. Para lograr este objetivo se usó SEM, AFM y voltametría cíclica

La figure 5.1 muestra una imagen de la superficie del sustrato recubierto con SnO<sub>2</sub>:F. Esta superficie tiene una apariencia áspera con los nódulos cristalinos con un tamaño típico de alrededor de 400 nm.



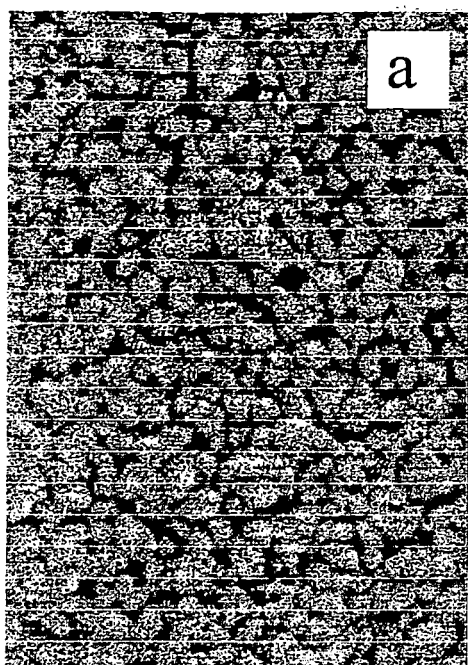
1  $\mu\text{m}$

**Figure 5.1.** *Micrografía de la superficie del sustrato recubierto con  $\text{SnO}_2\text{:F}$ .*

Las figs. 5.2a-d muestra imágenes de SEM de las superficies para cuatro muestras de óxido de titanio con espesores diferentes depositadas sobre  $\text{SnO}_2\text{:F}$ . Las superficies ásperas con los nódulos destacan en las micrografías. El tamaño nodular crece con el espesor de 200 nm para  $d = 1.9$  mm, a 500 nm para  $d = 8.0$  mm.

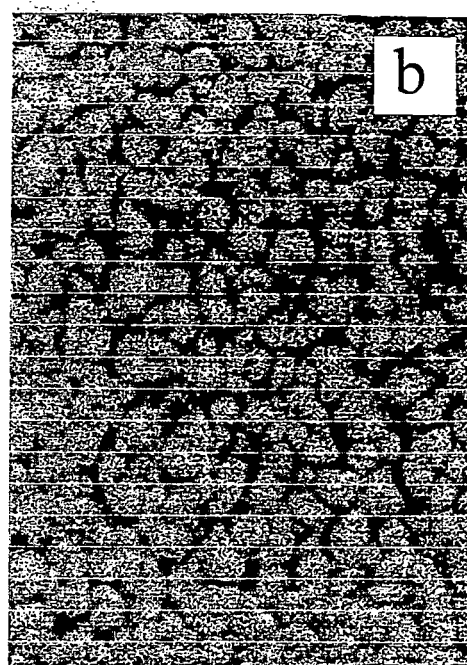
La información de rugosidad de las muestras en la serie d2 se adquirió por AFM. La Fig. 5.3 muestra las imágenes de AFM de estas muestras

La estructura de la superficie se representa por dominios que son aproximadamente 0.25 mm en el diámetro para la película de 1.9-mm-espesor y aumentan a 0.4 mm para la 8.0-mm-película. Estos valores están en el acuerdo con los valores obtenidos por SEM.



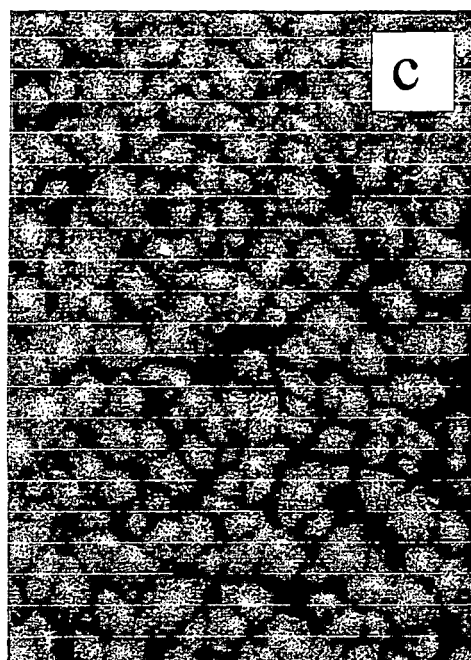
$d = 1.9 \mu\text{m}$

$1 \mu\text{m}$



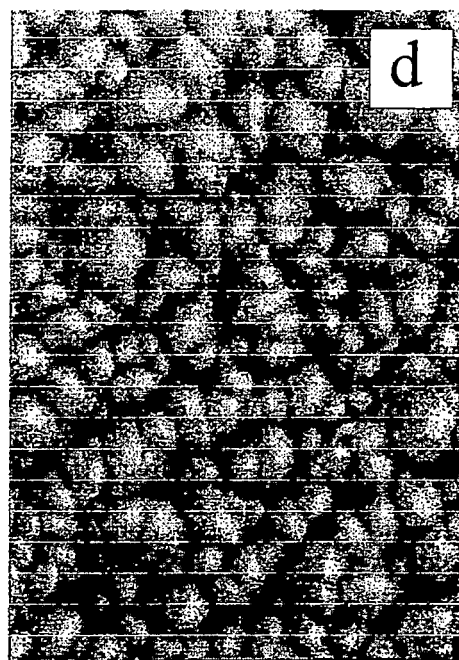
$d = 4.2 \mu\text{m}$

$1 \mu\text{m}$



$d = 6.7 \mu\text{m}$

$1 \mu\text{m}$

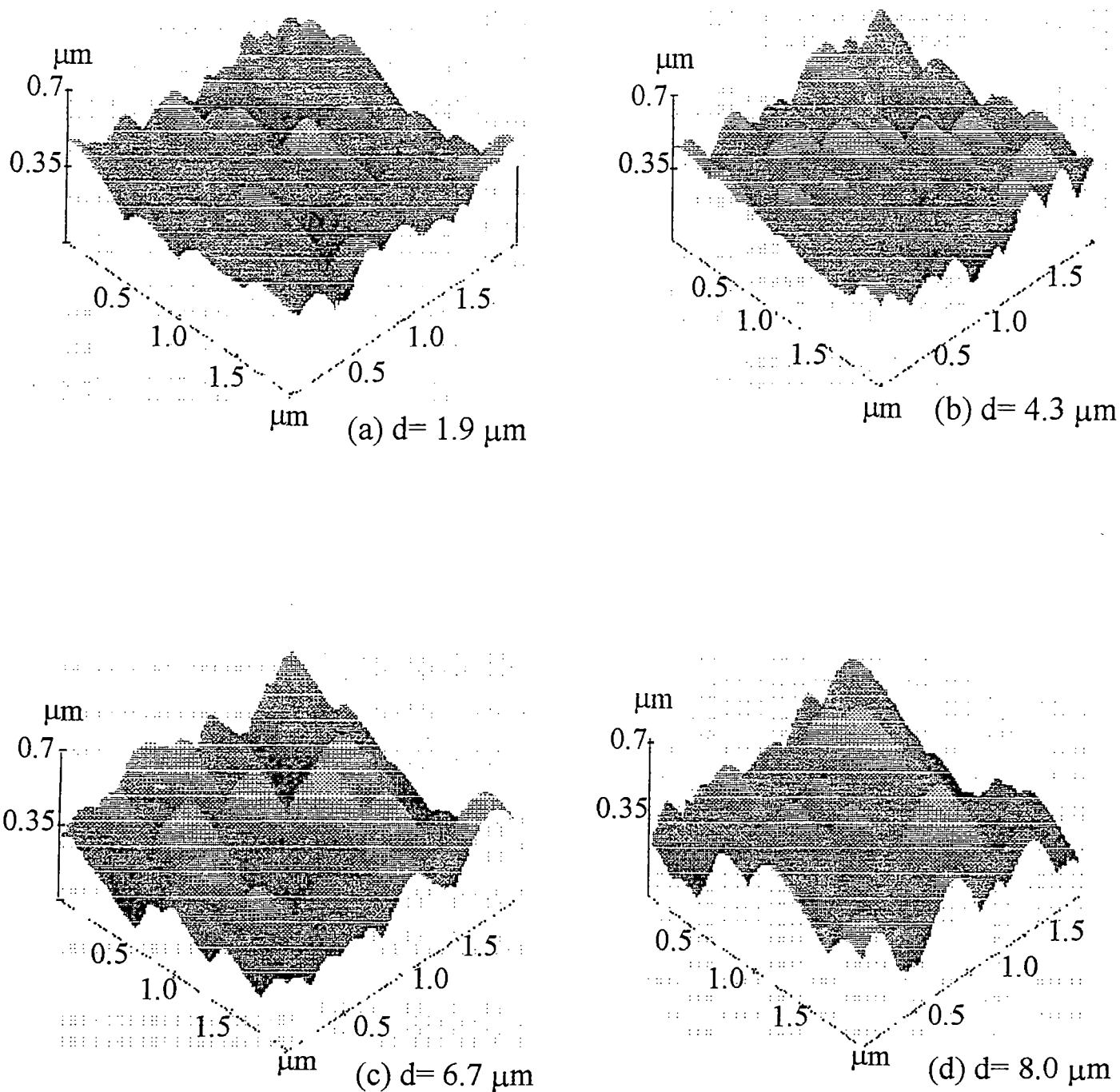


$d = 8.0 \mu\text{m}$

$1 \mu\text{m}$

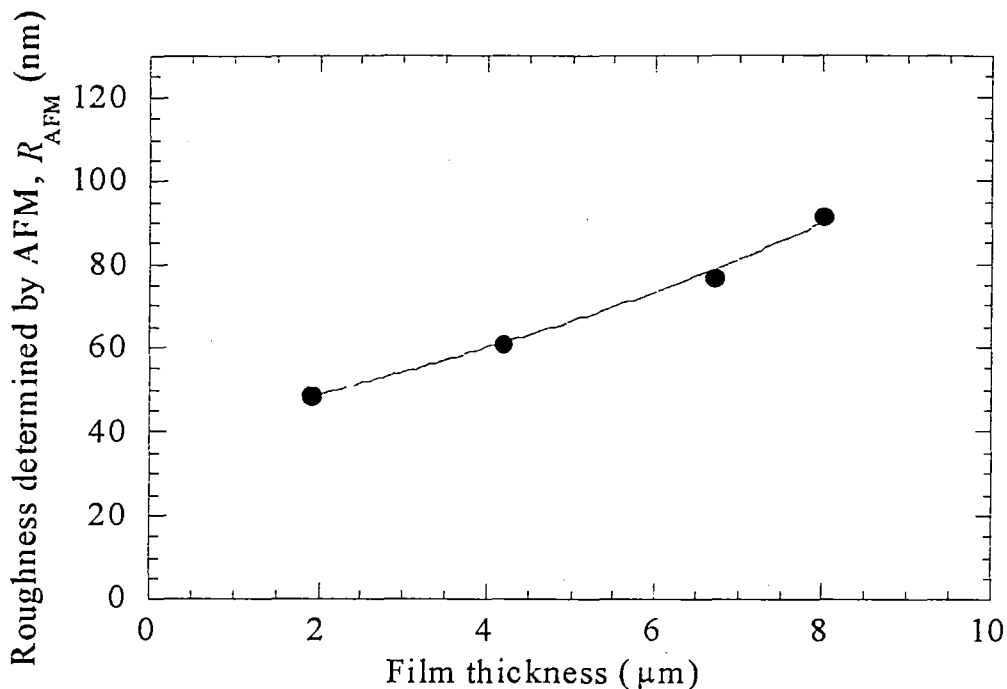
**Figure 5.2.** *Micrografías de barrido de películas de óxido de titanio con espesores  $d$  diferentes. Las películas pertenecen a la serie  $d_2$ .*





**Figure 5.3.** *Micrografías de fuerza atómica de películas de óxido del titanio con diferentes espesores. Las películas pertenecen a la serie  $d_2$ .*

Los datos del  $R_{AFM}$ , se muestran en la figura 5.4. Específicamente, la película con  $d = 1.9 \mu\text{m}$  tiene  $R_{AFM} = 49 \text{ nm}$  y la película con  $8.0 \mu\text{m}$  tiene  $R_{AFM} = 91 \text{ nm}$ . El incremento del  $R_{AFM}$ , es principalmente asociado al incremento del tamaño de los dominios.



**Figure 5.4.** *Rugosidad de las películas de óxido de titanio determinada por AFM. Las películas pertenecen a la serie d2. Los puntos representan datos y la curva sólo se ha trazado para guía visual.*

La rugosidad de las películas también se determinó por voltametría cíclica considerando una reacción nerstiana [Bard, 1980].

El factor de rugosidad  $\rho_{cv}$ , definido como la relación entre el área electroquímica activa y el área geométrica. La figure 5.5 muestra las curvas de voltametría cíclica de películas de óxido de titanio sensibilizado con un viologeno tal como se describe en la sección 4.4.1. Los mínimos en los voltamogramas se encuentran alrededor de -0.8 V y representa la reducción del viologeno, y los máximos alcanzan el máximo a -0.72 V que es la reoxidación del viologeno reducido.

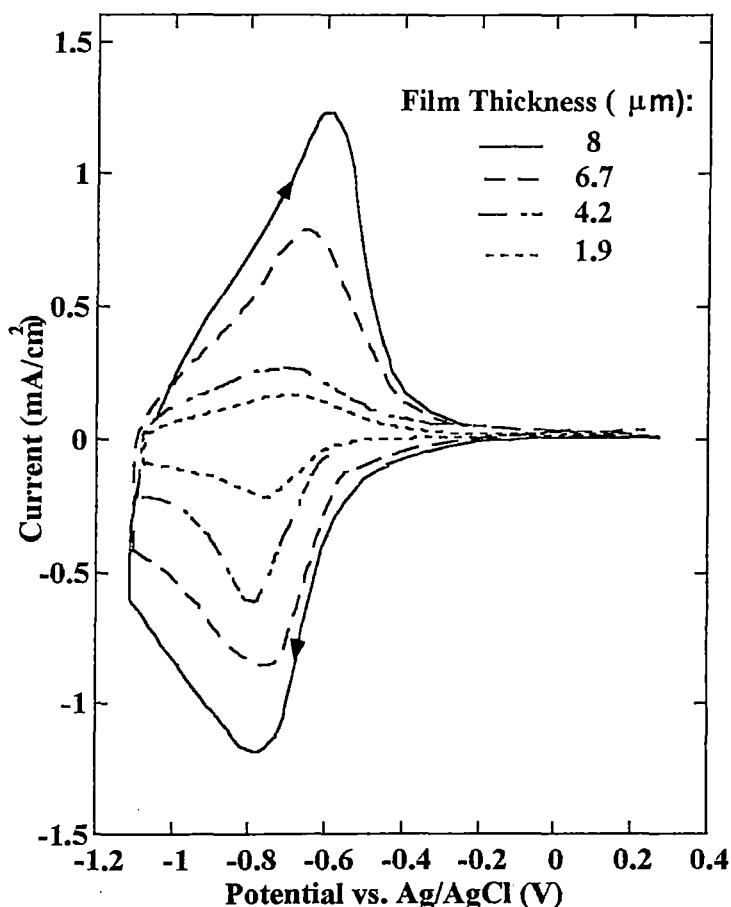
La integración de los voltamogramas tales como los mostrados en las figuras 5.5 arroja una carga para la oxidación y reducción del viologeno, de la cual se puede calcular la concentración superficial mediante la expresión

$$\Gamma_s = \frac{Q}{nFa}, \quad (5.1)$$

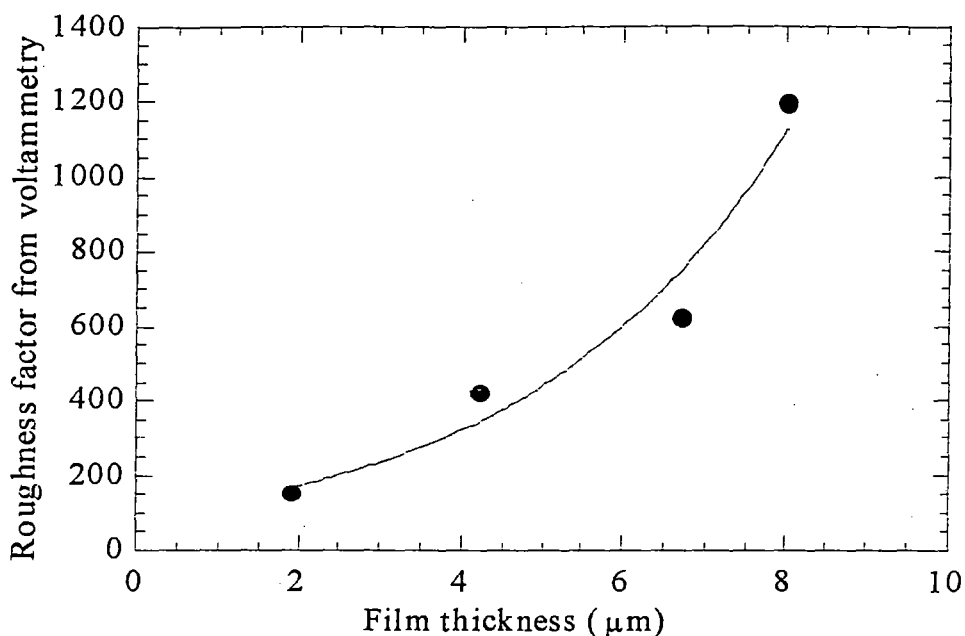
donde  $F$  es la constante de Faraday,  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción, y  $a$  es el área del electrodo. Las condiciones presentes corresponden al  $nq=1$ . El factor de rugosidad puede obtenerse mediante

$$\rho_{CV} = \frac{\Gamma_s}{C}, \quad (5.2)$$

donde  $C$  es el fragmento de la superficie cubierto por las moléculas del viologeno. Considerando un valor empírico de  $C$  de  $\sim 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> que corresponde a una monocapa de viologeno [Hagfeldt, 1995]. Los resultados obtenidos para las películas de óxido de titanio se ilustran en la Fig.5.6 donde se ve claramente que la rugosidad aumenta con el espesor de las películas.



**Figure 5.5.** Voltamogramas cíclicos de películas de óxido de titanio sensibilizadas con por viologeno. Las películas pertenecen a la serie d2. Las flechas denotan la dirección del barrido.

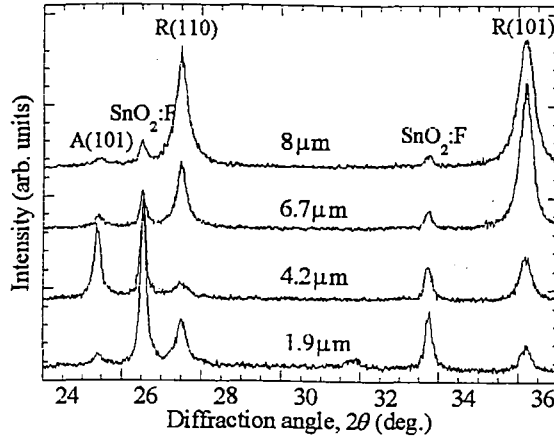


**Figure 5.6.** Factor de rugosidad calculado de los datos de voltametría ciclica. Las películas pertenecen a la serie d2. Los puntos representan datos y la curva sólo fue trazada como guía visual.

### 5.3. Caracterización estructural y microestructural

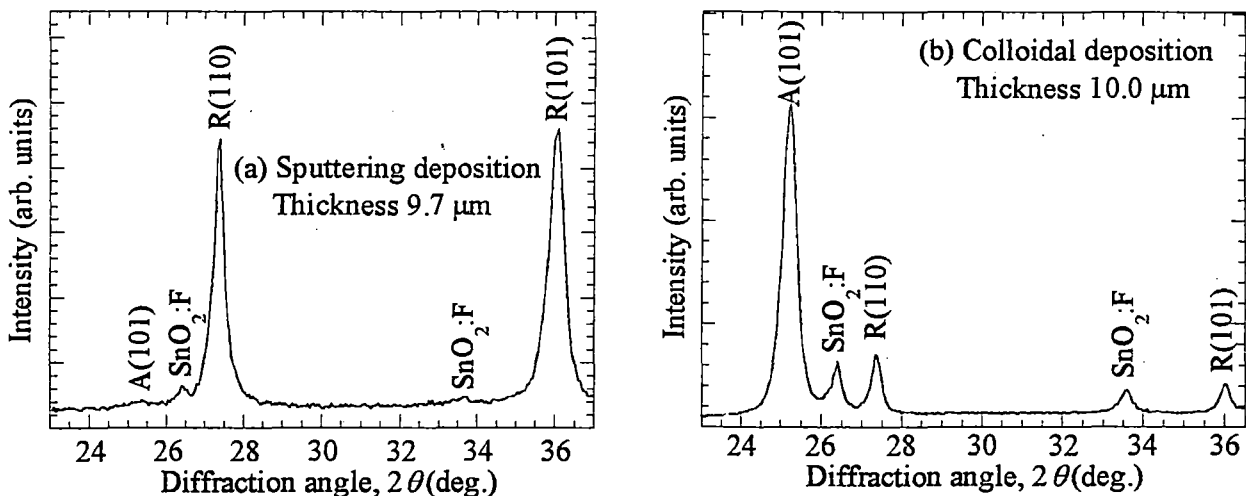
La caracterización estructural de las películas de óxido de titanio se realizó por XRD, usando un difractómetro Siemens D5000 empleando radiación de CuK. La Fig. 5.7 muestra los datos para las películas con espesores entre  $1.9 < d < 8$  mm. Los difractogramas de las películas de 1.9, 6.7 y 8  $\mu\text{m}$  de espesor muestran dos picos prominentes asignados a los planos del rutilo (110) y (101), así también se observa un pequeño pico correspondiente a la anatasa (101). La película con  $d = 4.2$   $\mu\text{m}$  muestra un pico pronunciado para la reflexión de la anatasa. Las estructuras cristalinas diferentes pueden asociarse con el hecho que la película con  $d = 4.2$  mm se depositó a 0.3 nm/s, considerando que las otras películas eran depositadas con una proporción de la deposición de 0.42 nm/s. La difracción debida al  $\text{SnO}_2\text{:F}$  es también visible en todos los casos.

La ecuación de Scherrer (expresión 4.4) se aplicó al rutilo (101) para todas las muestras para evaluar el tamaño de grano cristalino. Se encontró que películas cuyos espesores fueron 1.9 y 8  $\mu\text{m}$  tenían los tamaños de grano medios de 24 y 19 nm, respectivamente.

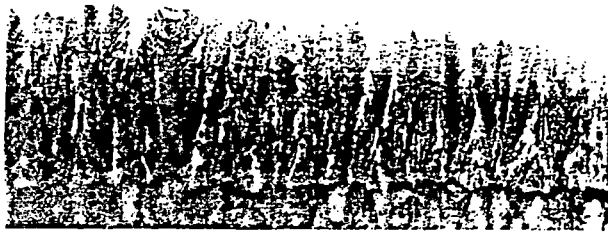


**Figure 5.7.** *Diffractogramas de películas de óxido de titanio depositadas sobre  $\text{SnO}_2\text{:F}$ . Los picos de difracción se asignan a las reflexiones mostradas para la anatasa (A) y el rutilo (R).*

Debido a que las celdas solares basadas en películas de óxido de titanio producido por “sputtering” tienen como referencia a las películas depositadas por técnicas químicas, he realizado también medidas estructurales de este tipo las películas. La figure 5.8 muestra los datos de XRD para estos estudios. La película depositada por “sputtering” (Fig. 5.8a) presenta una estructura de puro rutilo, mientras la película depositó de coloides (Fig. 5.8b) tiene una estructura mixta con anatasa, que es la fase predominante.



**Figure 5.8.** *Diffractogramas para películas de oxido de titanio depositadas sobre  $\text{SnO}_2\text{:F}$  empleando técnicas diferentes. El espesor de las películas se indica en la figura. Los picos de difracción se asignan a las reflexiones anatasa (A) y rutilo (R).*



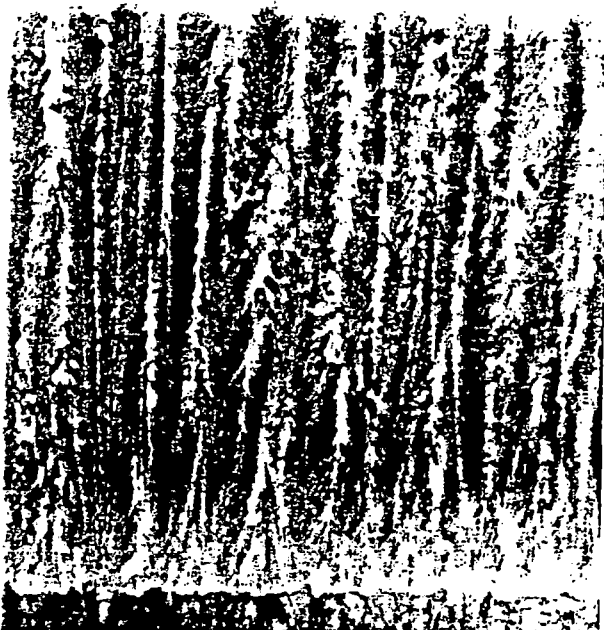
(a)  $d = 1.9 \mu\text{m}$

1  $\mu\text{m}$



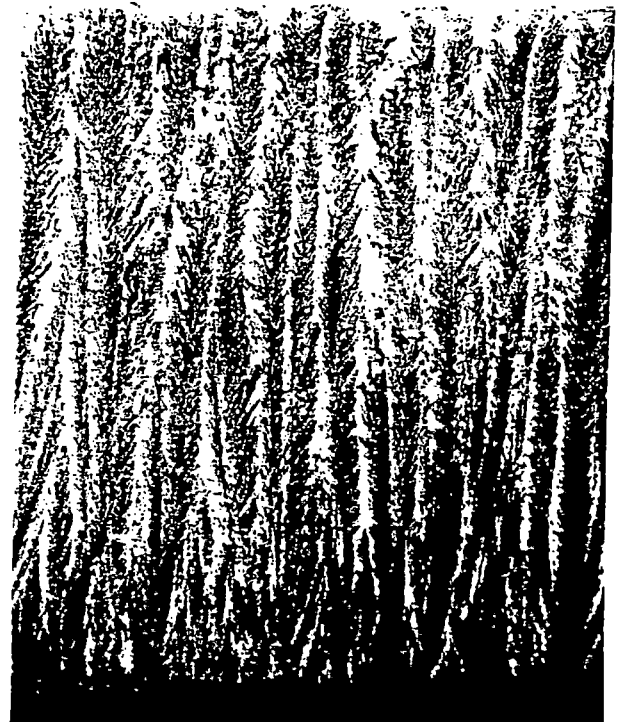
(b)  $d = 4.2 \mu\text{m}$

1  $\mu\text{m}$



(c)  $d = 6.7 \mu\text{m}$

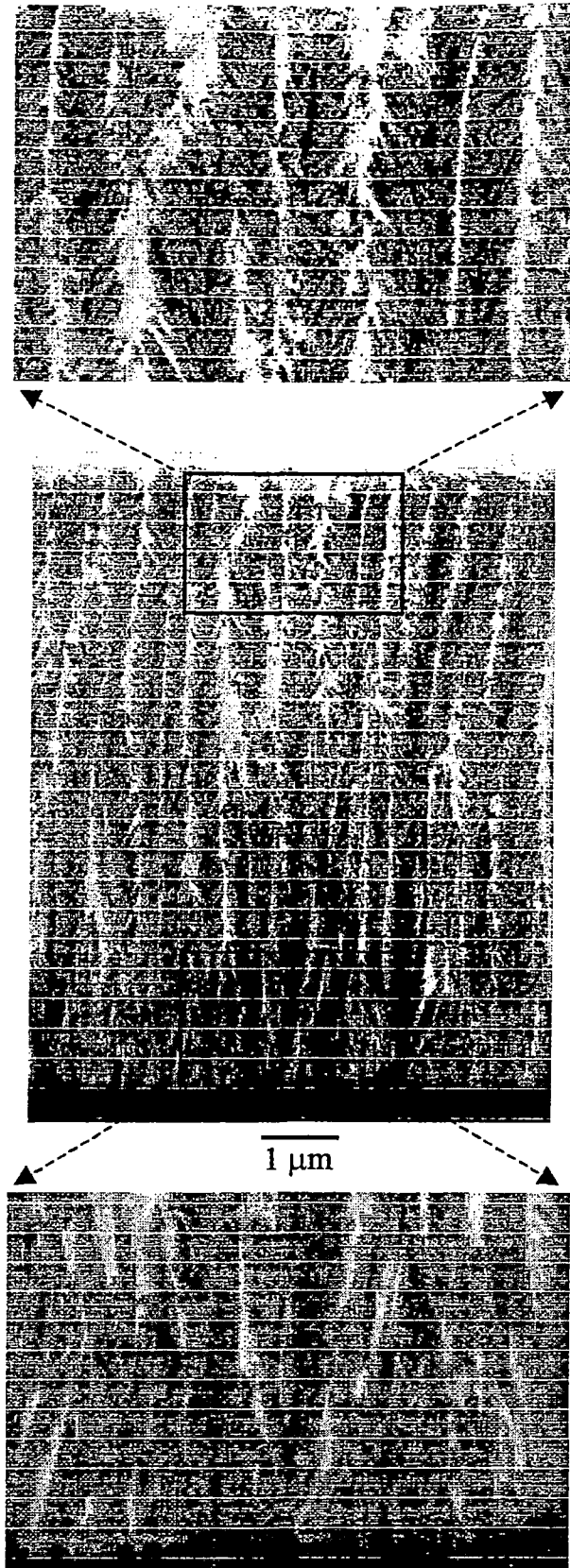
1  $\mu\text{m}$



(d)  $d = 8.0 \mu\text{m}$

1  $\mu\text{m}$

**Figure 5.9.** *Micrografías electrónicas de transmisión de las secciones transversales de películas de óxido de titanio de espesores  $d$  diferentes. Películas pertenecen a la serie  $d^2$ .*

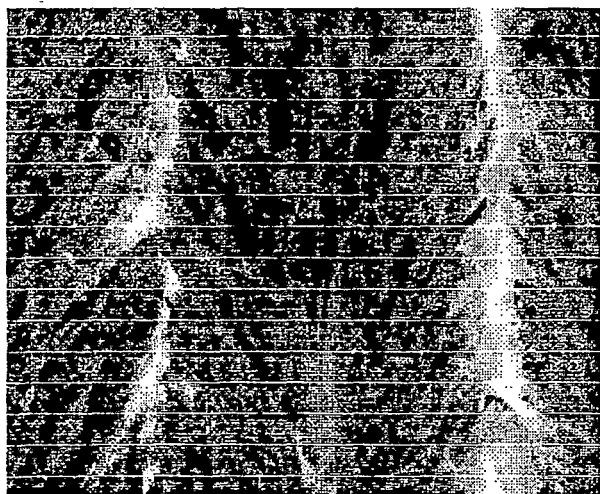


**Figure 5.10.** *Micrografías de transmisión electrónica de la sección transversal de una película de óxido de titanio de 8 μm de espesor. Las magnificaciones muestran la parte superior poroso e inferior compacta.*

La microestructura del óxido del titanio (serie d2) también se estudió por TEM usando un microscopio Jeol 2000 FX II (200 kV). Las secciones transversales de estas muestras se observan en la Fig. 5.9. El rasgo más saliente en todas las imágenes es una estructura paralela penniforme que se extiende a lo largo a lo largo de toda la sección transversal de las películas. Asegurando de esta manera un contigüidad eléctrica a lo largo de toda la película.

La figure 5.10 presenta magnificaciones de las estructuras que se encuentran en la parte superior e inferior de una película de 8  $\mu\text{m}$  de espesor. Se puede observar claramente que la parte superior presenta una microestructura mas abierta que la parte inferior de la película que se encuentra en contacto con el sustrato, que presenta una microestructura mas compacta.

Una gran ayuda para entender mejor el funcionamiento de las películas preparadas por "sputtering" podría darse por la comparación estructural de películas depositadas por las técnicas antes mencionadas. Así la figura 5.11 muestra las micrografías electrónicas de transmisión de dos películas de óxido de titanio obtenido por las técnicas diferentes. Fig. 5.11a es una sección transversal de la parte media de la película depositada por "sputtering". Se observa principalmente un elemento penniforme de aproximadamente 450 nm en diámetro. Un rasgo de esta estructura es el tipo folicular que destaca con una inclinación de  $60^\circ$  con el plano. Esta orientación puede ser consistente con el ángulo usado durante la preparación de las películas (ver geometría del sistema de "sputtering" en sección 4.1.3). Por otro lado, la Fig. 5.11b muestra la imagen de una película de óxido de titanio preparada de el polvo Degussa P25.



(a) Sputtered film

100 nm



(b) Colloidally-prepared film 100 nm

**Figure 5.11.** *Micrografías de transmisión electrónica para películas de óxido de titanio depositadas por las técnicas diferentes: (a) sección transversal de una película de 8  $\mu\text{m}$  de espesor preparada por "sputtering" y (b) imagen de una película preparada empleando el polvo P25 de Degussa.*

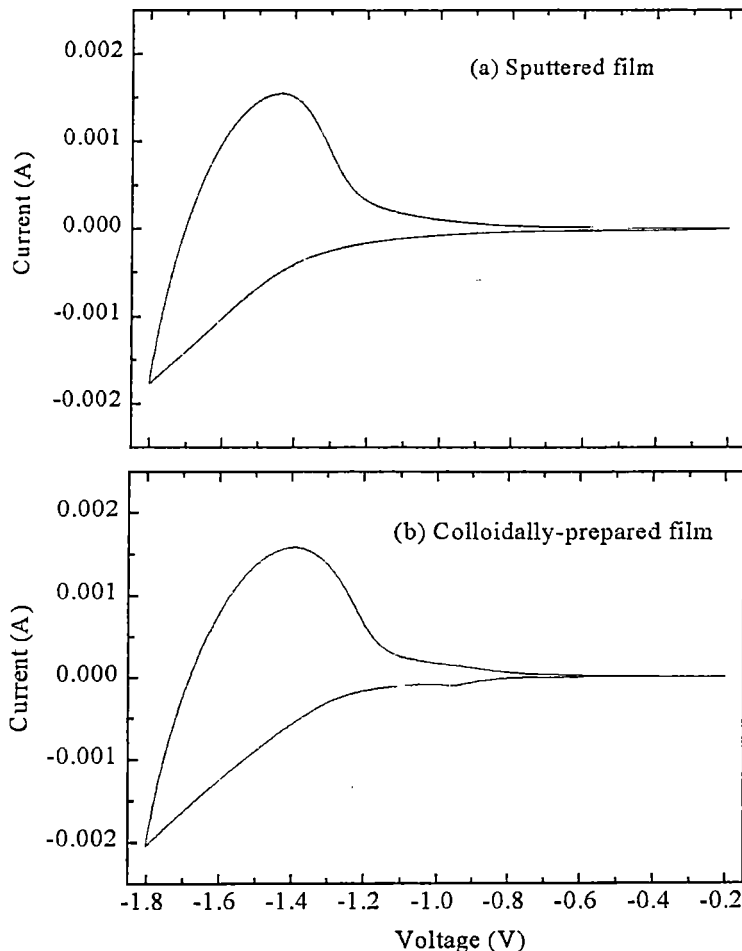


## 5.4. Estudios electroquímicos, fotoelectroquímicos y de eficiencia solar

En esta sección presento los datos de voltametría lineal y cíclica para dos películas preparadas por técnicas diferentes. También presentaré los datos de IPCE y de eficiencia solar de películas de óxido de titanio preparadas por “sputtering” con diferentes espesores.

### 5.4.1. Voltametría lineal y cíclica

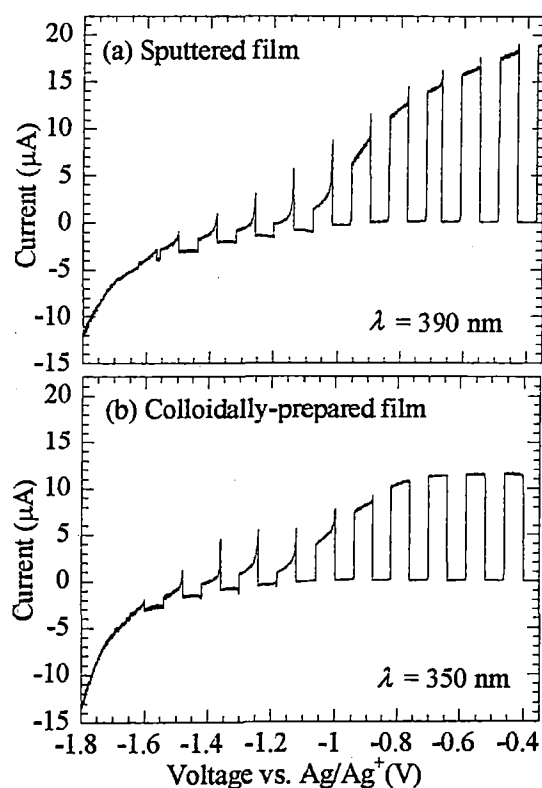
La Fig. 5.12 muestra los voltamogramas de dos películas de óxido de titanio preparadas por técnicas diferentes. El electrolito fue 700 mM de  $\text{LiClO}_4$  en el etanol ( $\text{pH} = 6.4$ ) empleando un sistema de tres electrodos (ver sección 4.4.2). El electrolito se purgó con  $\text{N}_2$  durante 25 minutos antes de iniciar cada medida y la velocidad de barrido fue de 100 mV/s.



**Figure 5.12.** Voltametría cíclica para: (a) película de óxido de titanio preparada por “sputtering” de  $9.7 \mu\text{m}$  de espesor. (b) película de óxido de titanio preparada coloidalmente de  $10 \mu\text{m}$  de espesor

La observación más importante en la figura 5.12 es que ambos voltamogramas presentan conducta bastante similar, es decir la polarización negativa del etanol que contiene el electrolito de  $\text{LiClO}_4$  produce corrientes capacitivas. Se sabe que las ecuaciones clásicas para corrientes capacitivas no pueden ser aplicables para películas coloidalmente preparadas, debido al pequeño tamaño de las partículas comparado con la extensión de la carga espacial. Un argumento similar puede usarse para la película depositada por "sputtering" ya que presenta una microestructura especial que consta de estructuras tan pequeñas como las partículas coloidales. Considerado el caso de un semiconductor tipo no perfecto, se esperaría un súbito cambio en la corriente cuando el potencial alcance el nivel de Fermi, pero en contraste un cambio muy suave se observa que puede ser indicación de un poblamiento de estados superficiales que se encuentran debajo de la banda de conducción. [Kay, 1994]

La fig. 5.13 muestra los voltamogramas de barrido lineal empleando iluminación automáticamente controlada: Las películas son las mismas que las presentadas en la figura 5.12. La velocidad de barrido fue de 50 mV/s, para intervalos de iluminación y oscuridad de 20 minutos. Las medidas se realizaron usando un electrodo de referencia  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.01 M), en una solución 0.7 M  $\text{LiClO}_4$  en etanol.



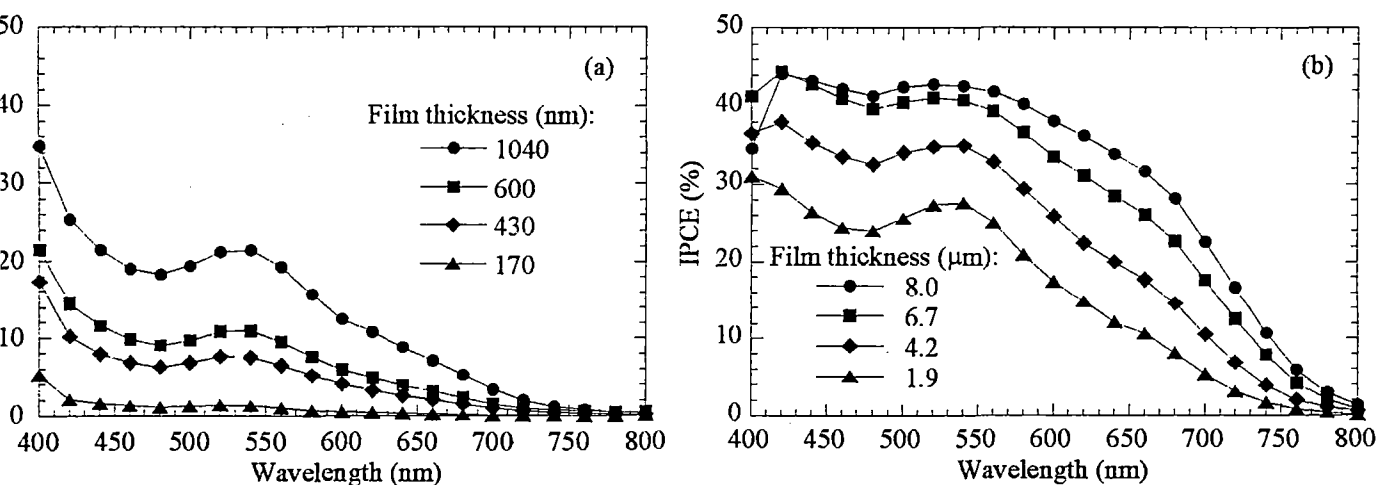
**Figure 5.13.** Voltametría lineal para iluminación frontal de: (a) película de óxido de titanio depositada por "sputtering" y (b) película coloidalmente preparada. La longitud de onda usada en cada caso también se muestra y la velocidad de barrido fue 100 mV/s.

Hay dos observaciones saltantes que son necesarias de mencionar en la figura 5.13. Una es que el inicio de la fotocorriente comienza para ambas películas en aproximadamente el mismo valor de voltaje  $-1.65\text{V}$ , y el otra es que la película depositada por "sputtering" es más sensible a un cambio en el potencial. Esta última observación puede ser una indicación que la película depositada por "sputtering" puede desarrollar una distribución de carga en su estructura.

### 5.4.2. Eficiencia de la conversión fotón incidente - corriente

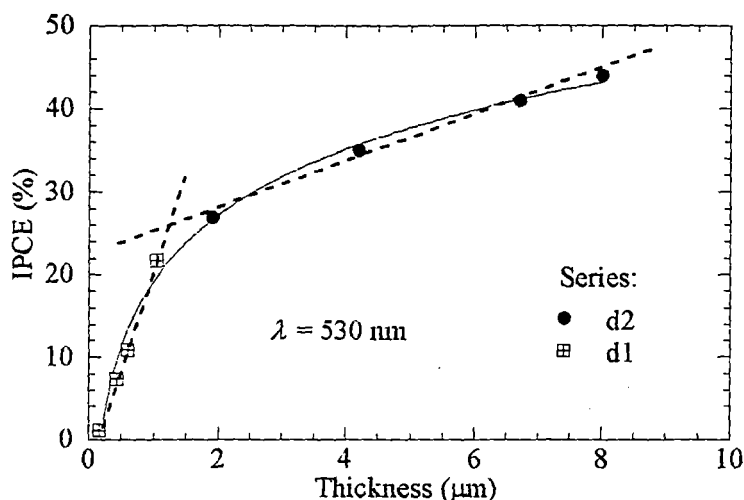
Las medidas de IPCE se realizaron en películas de óxido de titanio sensibilizado. El electrolito fue  $0.5\text{M LiI}/0.05\text{M I}_2$  en el acetonitrilo. El sistema de dos electrodo presentado en la sección 4.4.2 fue el empleado para las medidas. Las medidas se realizaron en el rango visible ( $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ ) para las películas de las series d1 d2 y d3.

La figure 5.14a se refiere a la serie d1 de las películas de óxido de titanio preparadas por "sputtering". La película de espesor  $d = 1040\text{ nm}$  tiene un IPCE máximo de aproximadamente 20% alrededor de 530 nm, y a medida que disminuye el espesor de las películas el valor de IPCE disminuye sistemáticamente. La figura 5.14b contiene los resultados para las películas pertenecientes a la serie d2, que son mas gruesas que las pertenecientes a la serie d1. Los curvas para todas las películas muestran características similares y en general el valor de IPCE aumenta con el espesor de las películas. Los datos despliegan una máximo centrado a 530 nm.



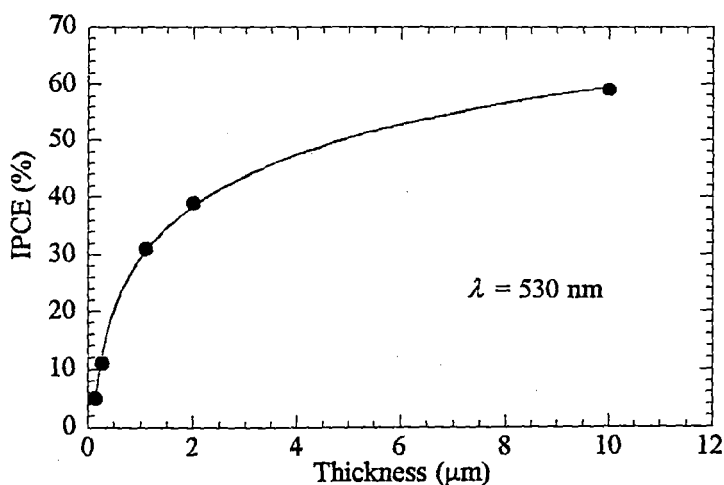
**Figure 5.14.** Los datos de IPCE para (a) la serie d1 y(b) para la serie d2 de películas de óxido del titanio depositadas por "sputtering". Los puntos representan los datos y líneas son una guía visual.

La Fig. 5.15 muestra los datos de IPCE para las series d1 y d2 evaluadas a  $\lambda = 530$  nm. Claramente es posible identificar cómo la eficacia fotoeléctrica mejora linealmente en los dos rangos diferentes de espesores: para las películas con espesores debajo de  $1 \mu\text{m}$  y para las películas con espesores entre  $2$  y  $8 \mu\text{m}$ .



**Figure 5.15.** IPCE evaluado a una longitud de onda de  $530$  nm para las series d1 y d2 de óxido de titanio preparado por "sputtering". Los puntos representan que los datos y líneas son trazadas como guía visual.

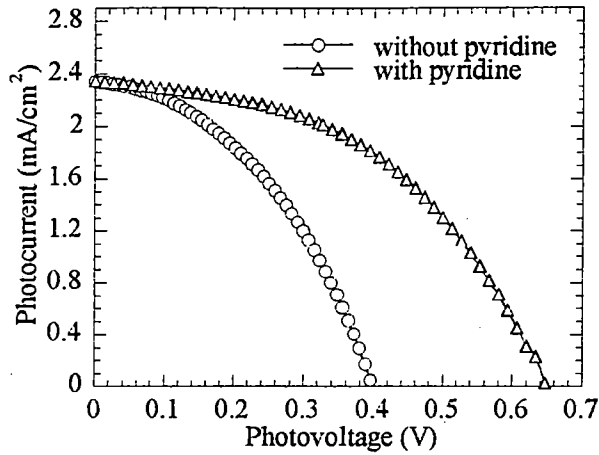
La Fig. 5.16 contiene los resultados para la serie d3 de óxido del titanio. Comparando este gráfico con el anterior es posible verificar la reproducibilidad del comportamiento de la fotorespuesta con el cambio de espesor de la película. Además, fue encontrado que la película de óxido de titanio de  $10 \mu\text{m}$  tiene un máximo de aproximadamente  $60\%$  que es un valor comparable con el obtenido de las películas preparadas empleando coloides.



**Figure 5.16.** IPCE evaluado a una longitud de onda de  $530$  nm para la serie d3 de películas de óxido de titanio preparadas por "sputtering". Los puntos representan datos y la línea es una guía visual.

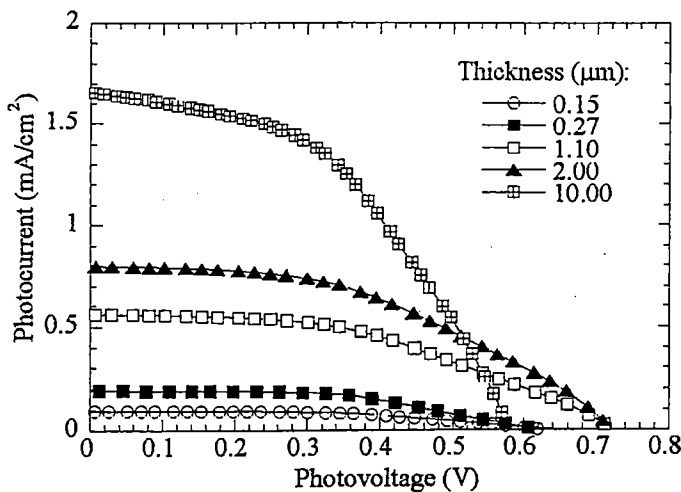
### 5.4.3. Eficiencia solar

Las medidas de eficiencia solar se realizaron en películas de óxido de titanio sensibilizado que fue tratado con 4-ter-butilpiridina. Este tratamiento se sabe que aumenta el fotovoltaje de la respuesta de la célula solar tal como se muestra en la figura 5.17.

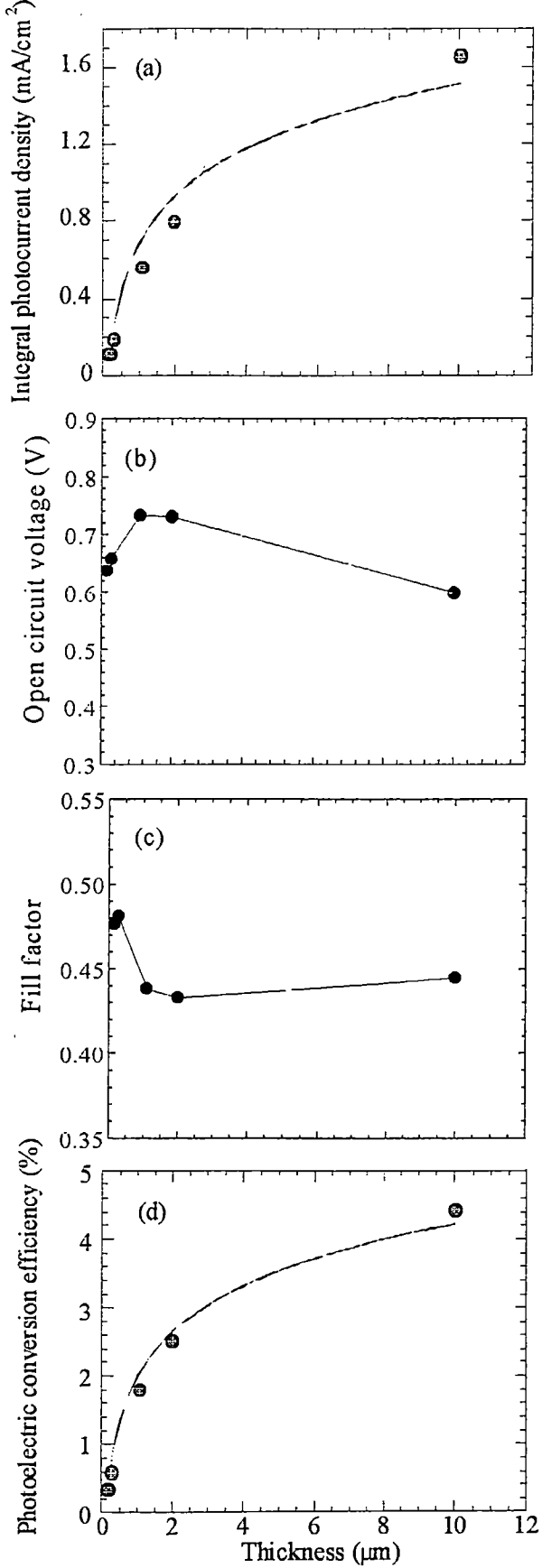


**Figure 5.17.** Características de corriente-voltaje para células solares basadas en películas de óxido de titanio depositadas por "sputtering" de  $10\mu\text{m}$  de espesor mostrando la influencia del tratamiento superficial de la película con 4-ter-butilpiridina.

La figura 5.18 ilustra las características corriente-voltaje de células solares de óxido del titanio preparado por "sputtering" con diferentes espesores (serie d3). Los parámetros que caracterizan estas células se presentan en la tabla 5.2 y se resumen de la figura 5.19 donde se muestra como varían con el espesor. Se observa que la eficiencia aumenta desde 0.35%, para una película de  $0.15\mu\text{m}$  de espesor hasta más del 4% para una película de  $10\mu\text{m}$ .



**Figure 5.18.** Características corriente-voltaje para células solares basadas en el óxido del titanio preparado por "sputtering" con espesores diferentes.

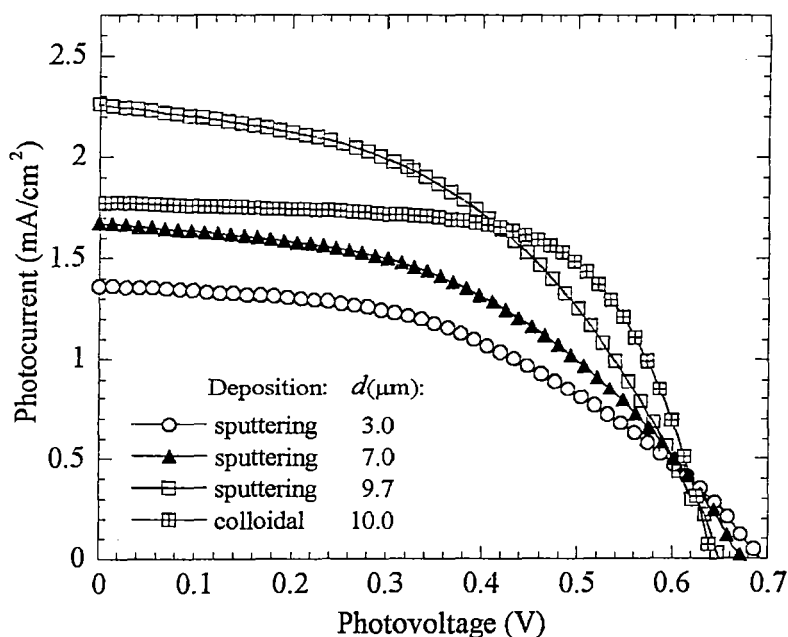


**Figure 5.19.** Fotocorriente, voltaje de circuito abierto y eficiencia solar para células basadas en películas de óxido de titanio sensibilizado (serie d3). Los puntos representan los datos y las líneas son guía visual.

**Tabla 5.2.** Datos de los parámetros como celulares solares (densidad de fotocorriente:  $J_{sc}$ , voltaje de circuito abierto:  $V_{oc}$ , factor de llenado:  $FF$  y eficiencia fotoeléctrica:  $\eta$ ) para dispositivos que incorporan películas óxido de titanio preparado por "sputtering" con diferentes espesores. (serie d3). La irradiación fue  $100 \text{ W/m}^2$ .

Film thickness ( $\mu\text{m}$ )	$J_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	$FF$	$\eta(\%)$
0.15	0.115	0.646	0.476	0.35
0.27	0.193	0.638	0.484	0.60
1.10	0.560	0.733	0.438	1.80
2.00	0.801	0.731	0.433	2.53
10.00	1.659	0.599	0.445	4.42

La figure 5.20 muestra las características de corriente-voltaje de otra serie de células solares (serie d4). Los parámetros se muestran en mas detalle en la tabla 5.3. Se observa que la eficiencia solar para la película mas gruesa alcanza un máximo de hasta 6.9% que se puede compara con el valor obtenido por las células solares a base de películas preparadas coloidalmente.



**Figure 5.20.** Características corriente-voltaje para células solares basadas en el óxido del titanio preparado por "sputtering" con espesores diferentes (serie d4). La irradiación fue  $100 \text{ W/m}^2$

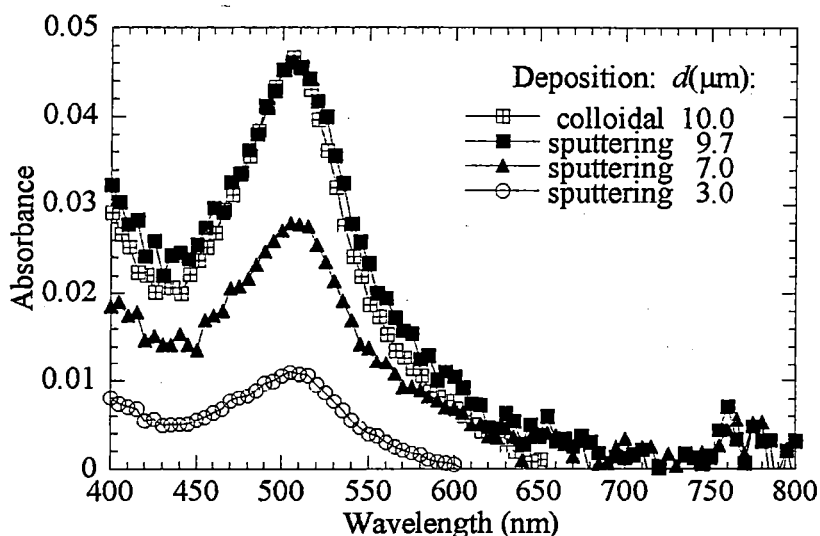
**Tabla 5.3.** *Parámetros de para celulares solares para dispositivos construidos con películas de óxido de titanio depositado por diferentes técnicas: (S) "sputtering" y (C) coloidal. La irradiación fue 100 W/m<sup>2</sup>.*

Deposition technique	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$FF$	$\eta$ (%)
sputtering	3.0	1.36	0.70	0.46	4.4
sputtering	7.0	1.68	0.69	0.46	5.3
sputtering	9.7	2.27	0.67	0.46	6.9
colloidal	10.0	1.78	0.65	0.65	7.4

#### 5.4.4. La cantidad de tinte en las películas tinte-sensibilizadas

Debido a que la eficiencia solar de las células solares sensibilizadas deben de la cantidad de colorante absorbido en las películas de óxido de titanio, es importante determinar la cantidad de este. Para este propósito se usaron dos técnicas: medidas de transmitancia y espectroscopía de masas de ion secundario.

Para realizar las medidas ópticas el colorante se desorbio de la superficie de las películas usando una solución de KOH con una concentración 1 mM.



**Figura 5.21.** *Absorbancia de las soluciones conteniendo el colorante desorbido de las películas sensibilizadas.*

La figura 5.21 muestra las curvas de absorbancia de las soluciones conteniendo el colorante desorbido de cuatro películas, tres preparadas por

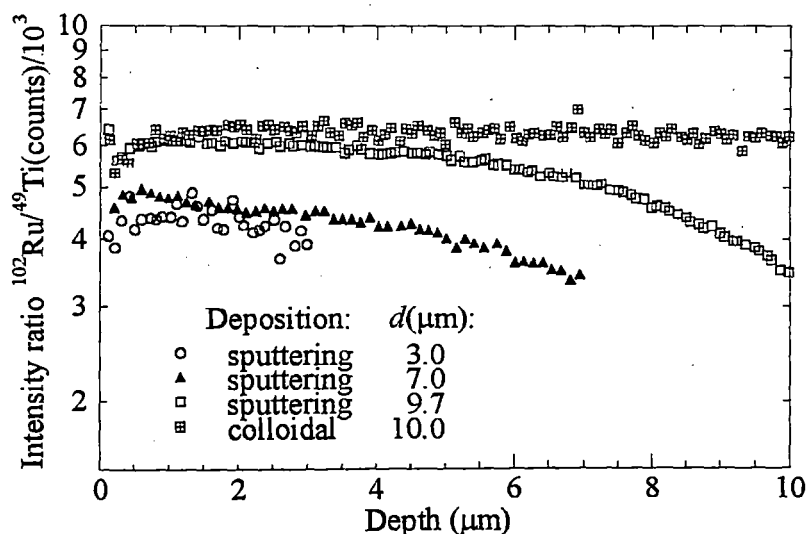


“sputtering” y una preparada por técnicas coloidales. La tabla 5.4 presenta los resultados de estas medidas donde se presenta el número de mili moles por centímetro cúbico de película. Se observa que la relación #mM de colorante/cm<sup>3</sup> de película, aumenta con el espesor de las películas. Este efecto puede estar relacionado con el aumento área interna superficial de las películas a medida que aumenta el espesor.

**Tabla 5.4.** Incorporación del colorante absorbido en las películas de óxido de titanio, calculado por métodos ópticos (mM of dye/cm<sup>3</sup>) y por espectroscopia de masas de ion secundario (Ru/Ti in at%). Las películas preparadas por “sputtering” pertenecen a la serie d4.

Deposition technique	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	#mM of dye/cm <sup>3</sup>	Ru/Ti (at%)
sputtering	3.0	0.08	0.406
sputtering	7.0	0.09	0.407
sputtering	9.7	0.10	0.508
colloidal	10.0	0.11	0.586

La incorporación de l colorante también se evaluó por medio de la espectroscopía de masas de ion secundario. Se analizó la distribución de los iones <sup>102</sup>Ru y <sup>104</sup>Ru, teniendo <sup>49</sup>Ti como referencia. La figura 5.22 muestra las distribuciones por profundidad de las mismas películas analizadas en el figura anterior 5.21. Se observa que para el caso de la película preparada por técnicas coloidales la concentración del colorante es constante en toda la profundidad del espesor de la película, mientras que para la película preparada por “sputtering” de espesor similar, se observa una disminución notoria del colorante cerca del sustrato.



**Figura 5.22.** Medidas de espectroscopia de masas de ion secundario para películas de óxido de titanio preparadas por las técnicas indicadas en la figura.

## Referencias

1. A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, Willey, New York, 1980.
2. A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95:49 (1995).
3. A. Kay, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 98:9525 (1994).

## CAPÍTULO 6

### PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO CRECIDAS A DIFERENTES TEMPERATURAS

En este capítulo presento los datos de las películas de óxido de titanio crecidas a diferentes temperaturas. La caracterización morfológica, estructural y microestructural se realizó sobre películas no sensibilizadas, mientras la mayoría de los estudios fotoelectroquímicos y de eficiencia solar se realizaron en películas sensibilizadas. También se determinó la cantidad de colorante de películas sensibilizadas por métodos ópticos.

#### 6.1. Preparación de las películas

Se prepararon dos series de películas que se muestran en la tabla 6.1. La temperatura se mantuvo constante durante el depósito de las películas y antes de cada depósito se esperó 30 minutos para alcanzar la temperatura de equilibrio. Las medidas fotoelectroquímicas de la serie t1 se realizaron en películas no sensibilizadas por lo que sólo se las evaluó en el rango UV. Mientras que las medidas de la serie t2 se realizaron con películas sensibilizadas por lo que ellas también se evaluó la cantidad de colorante.

**Tabla 6.1.** *Sputtering conditions for titanium oxide films deposited at different substrate temperatures.*

---

#### Series t1

Thickness (nm):  $285 \pm 25$ ,                      Rate of deposition (nm/s):  $\sim 0.24$   
Current (A): 0.99,                                      Pressure (Pa):  $\sim 2.1$   
O<sub>2</sub>/Ar gas flow ratio: 0.050

Temperature (°C)
50
100
200
250

**Series t2**Thickness (nm):  $780 \pm 100$ ,Rate of deposition (nm/s):  $\sim 0.38$ 

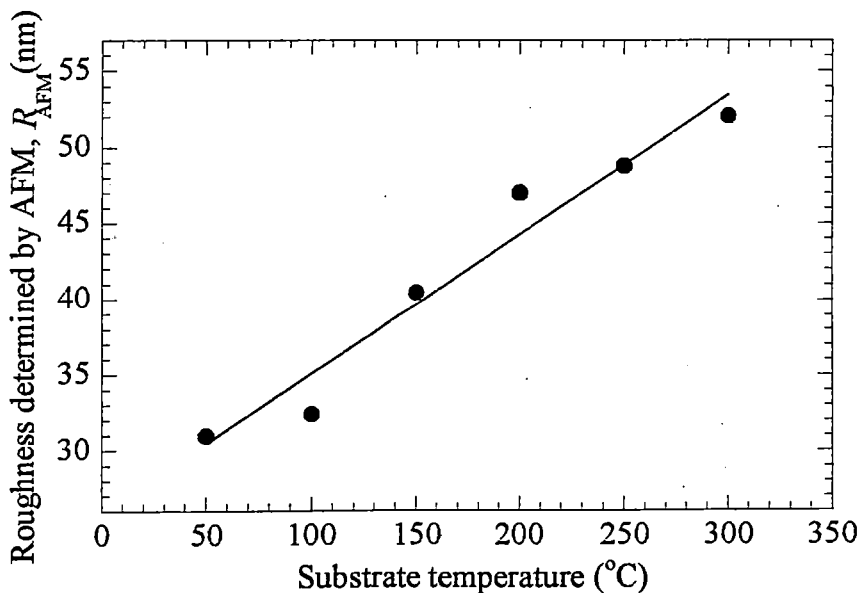
Current (A): 0.98,

Pressure (Pa):  $\sim 2.0$  $O_2/Ar$  gas flow ratio: 0.053

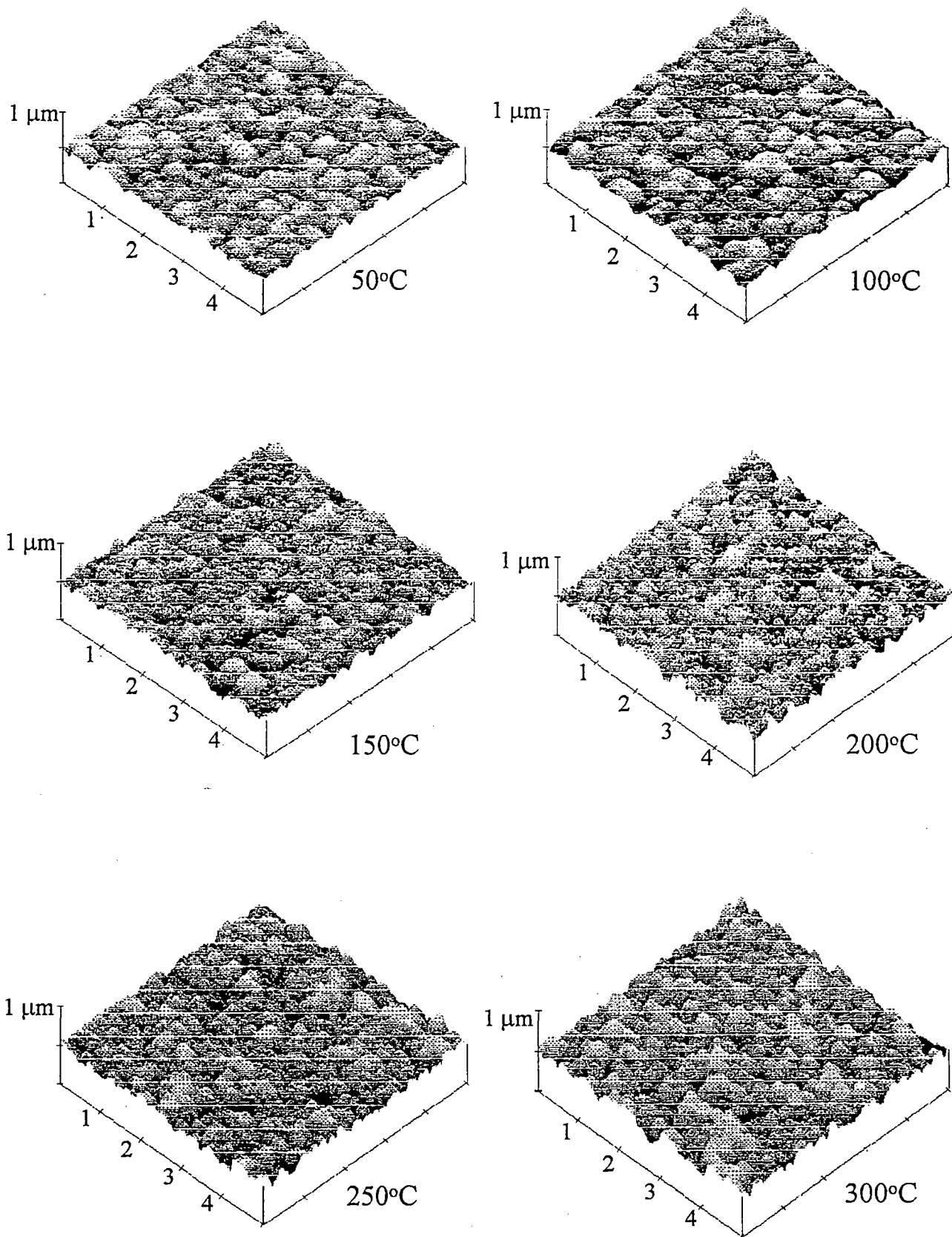
Temperature ( $^{\circ}C$ )
50
100
150
200
250
300

**6.2. Datos de rugosidad**

La figure 6.1 muestra las micrografías de AFM de películas depositadas a diferentes temperaturas. Para temperaturas menores de  $100^{\circ}C$  presentan dominios de  $\sim 500$  nm. A medida que aumenta la temperatura es notorio que la rugosidad se modifica. Los datos de  $R_{AFM}$  se presentan en la figura 6.2.



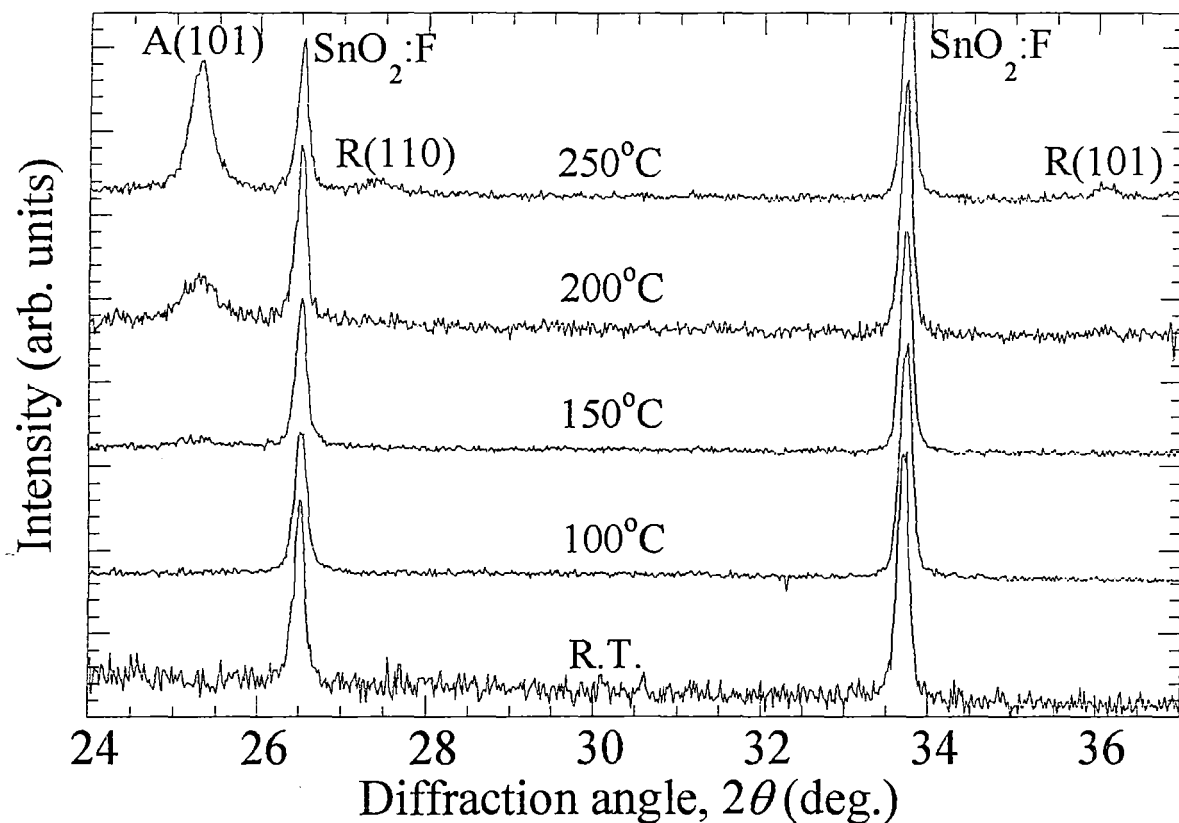
**Figure 6.2.** RMS determinado por AFM para películas de óxido de titanio depositadas a las temperaturas diferentes. Las películas pertenecen a la serie t2. Los puntos representan datos y curva sólo es una guía visual.



**Figure 6.1.** *Micrografías de fuerza atómica de películas de óxido de titanio depositado a diferentes temperaturas. Películas pertenecen a la serie t2.*

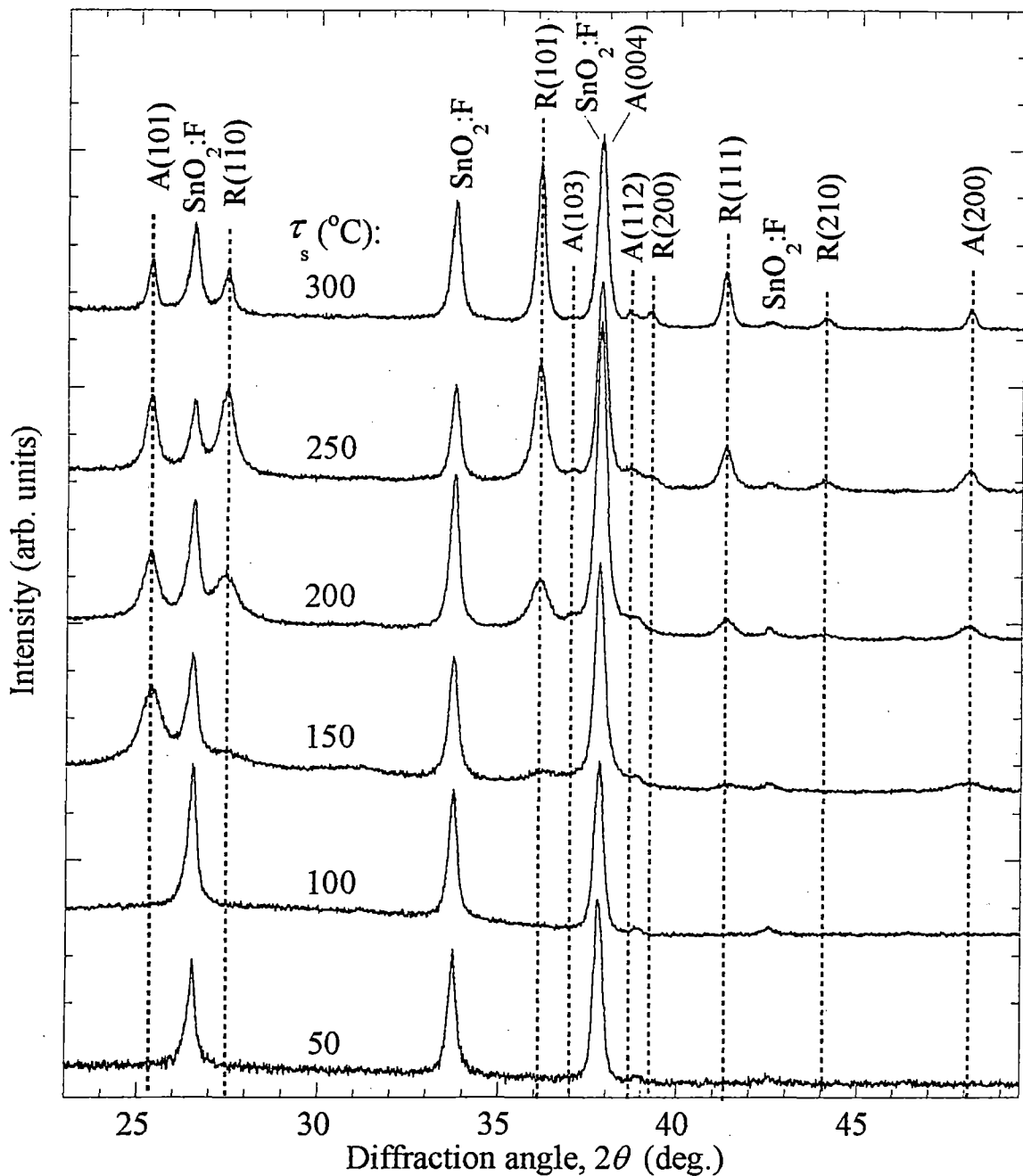
### 6.3. Caracterización estructural y microestructural

La figure 6.3 muestra los difractogramas de películas de óxido de titanio pertenecientes a la serie t1. Se observa que las películas depositadas a menos de 100°C no muestra ningún pico de difracción proveniente del óxido de titanio. Mientras que las películas depositadas a mayor temperatura presentan reflexiones provenientes de las fases anatasa y rutilo del óxido de titanio.



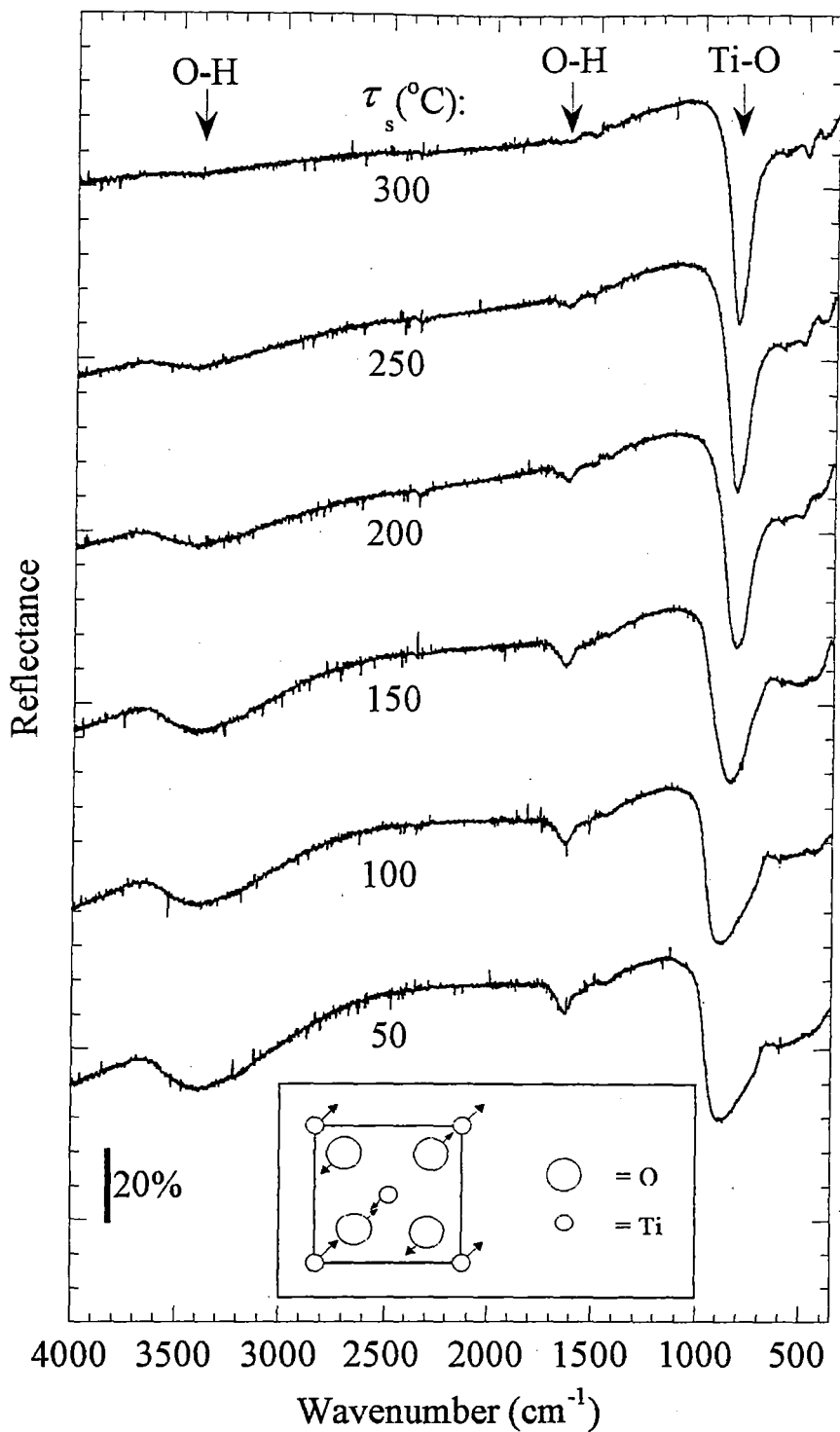
**Figure 6.3.** Difractogramas de películas de óxido del titanio (serie t1) depositadas sobre SnO<sub>2</sub>:F. Las reflexiones se asignan a la fase anatasa (A) y rutilo (R) del óxido del titanio. Se observan picos adicionales del SnO<sub>2</sub>:F.

La figure 6.4 muestra los datos de XRD de películas de óxido del titanio pertenecientes a la serie t2. Se observa una tendencia similar que en el caso anterior pero además se nota como el aumento de temperatura favorece la presencia de la fase rutilo como se puede observar en la película depositada a 300°C.



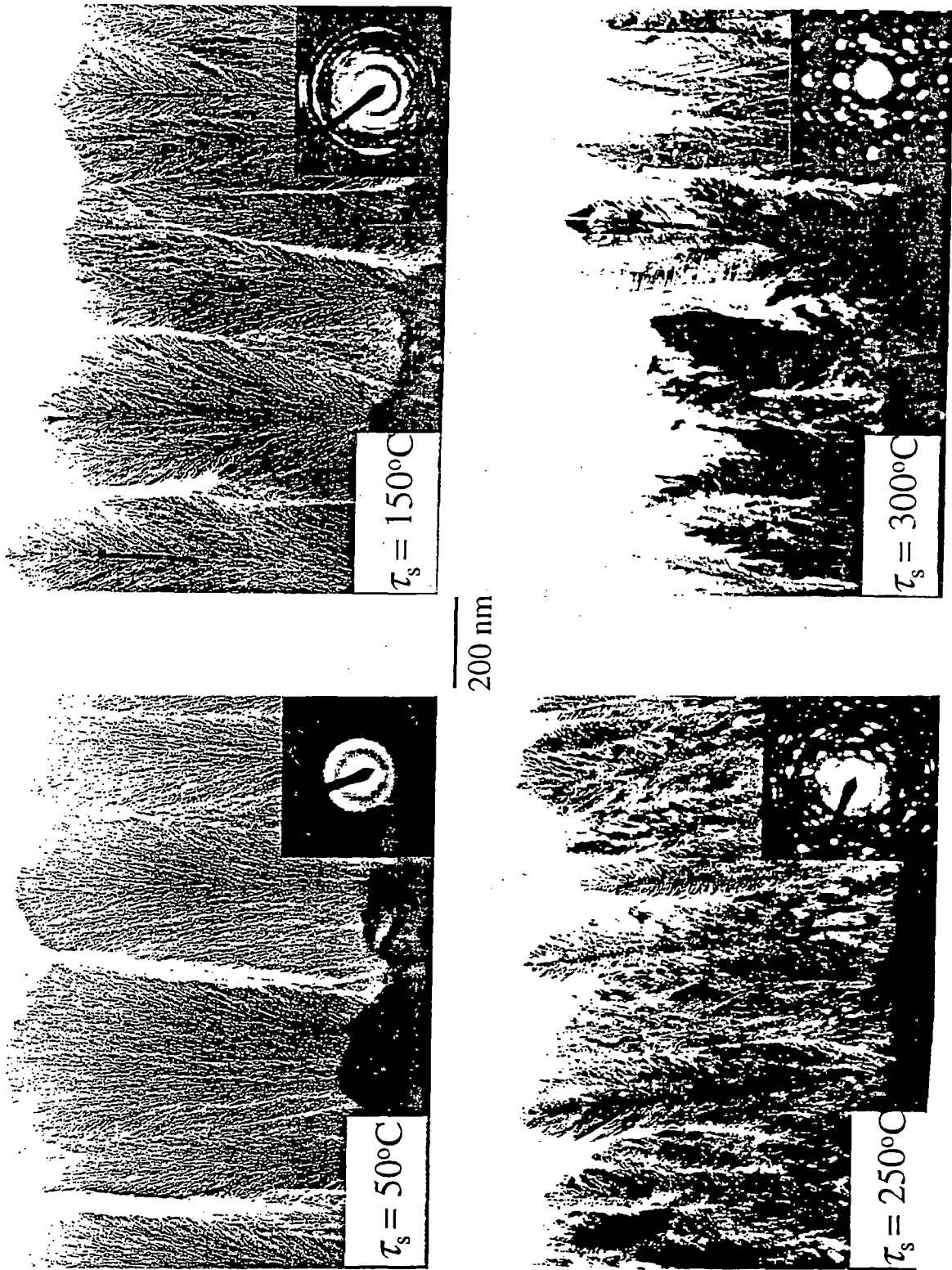
**Figure 6.4.** *Diffractogramas de películas de óxido del titanio depositadas a diferentes temperaturas. Las reflexiones se asignan a la fase anatasa (A) y rutilo (R) del óxido del titanio. Se observan picos adicionales del  $\text{SnO}_2\text{:F}$ .*

La figure 6.5 despliegues los espectros del reflectancia infrarroja películas de óxido de titanio pertenecientes a la serie t2. Los picos pronunciados en los espectros alrededor  $820$  a  $880\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos ópticos longitudinales (LO) del enlace Ti-O. Esta observación es consiste con los datos anteriormente reportados para el  $\text{TiO}_2$  correspondiente a la vibración tipo  $E_u$  del grupo espacial  $D_{4h}^{14}$  de la fase rutilo [Tropf, 1995] [Traylor, 1971]. También se puede observa como las bandas asignadas a al grupo O-H disminuyen con la temperatura.



**Figure 6.5.** Reflectancia espectral de luz polarizada tipo *p* a 60° ángulo de incidencia para películas de óxido de titanio preparadas por "sputtering". Las flechas indican las especies que origina la absorción. La temperatura de deposito de las películas se indica en el gráfico.



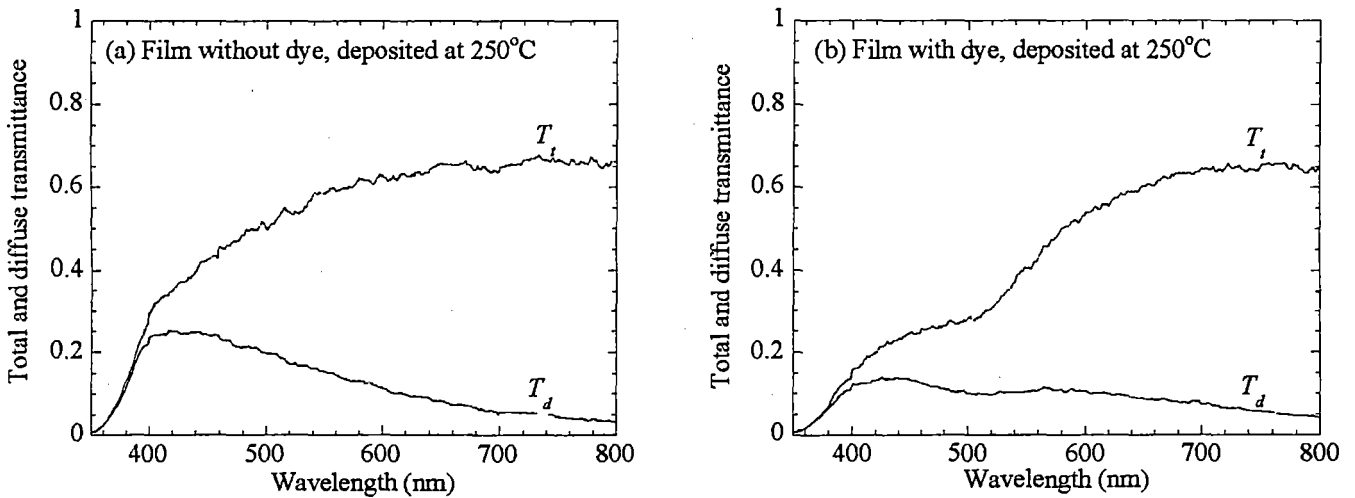


**Figure 5.6.** *Micrografías electrónicas de transmisión de las secciones transversales de películas de óxido de titanio depositadas a temperaturas diferentes*

El microestructura de las películas de óxido de titanio se estudió por microscopía electrónica de transmisión. La figura 6.6 muestra las imágenes de las secciones transversales de películas despistadas a diferentes temperaturas (serie t2). Se puede observar como la microestructura columnar se modifica con la temperatura de manera notoria. Así para las películas depositadas a 50 y 150°C se presenta una estructura columnar fina, mientras la película depositada a 250°C posee lo que antes se ha descrito como la estructura columnar peninforme. La película depositada a 300°C muestra un crecimiento sustancial del tamaño de grano. Estos últimos datos están en acuerdo con los resultados de XRD.

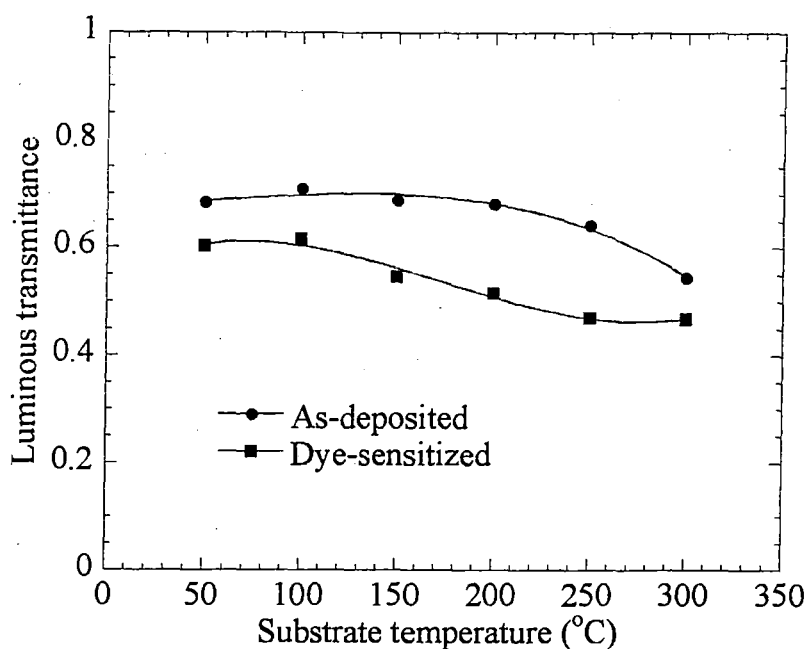
#### 6.4. Transmitancia luminosa

La figure 6.7 muestra la transmitancia total y difusa para películas de óxido de titanio sensibilizadas y no sensibilizadas depositadas a 250 °C. Para las películas sensibilizadas se observa una banda ancha de absorción centrada a 520 nm originada por el colorante. Se observa que la señal difusa es mucho mas predominante a longitudes de onda menores.



**Figure 6.7.** *Transmitancia total y difusa de películas de óxido de titanio no sensibilizado (a) y sensibilizado (b).*

El concepto de transmitancia luminosa se introdujo en la sección 4.2.6. La figure 6.8 muestra la  $T_{lum}$  de películas de óxido de titanio depositadas a seis temperaturas diferentes. Las películas no sensibilizadas depositadas entre 50 y 250 °C dan hasta una  $T_{lum}$  de 0.7 mientras la película depositada 300°C da una  $T_{lum}$  de 0.55. Tal como se puede esperar la transmitancia luminosa disminuye para las películas sensibilizadas.



**Figure 6.8.** Transmitancia luminosa para películas de óxido de titanio sensibilizado y no sensibilizado. Los símbolos denotan que los datos evaluados y las curvas son guía visual.

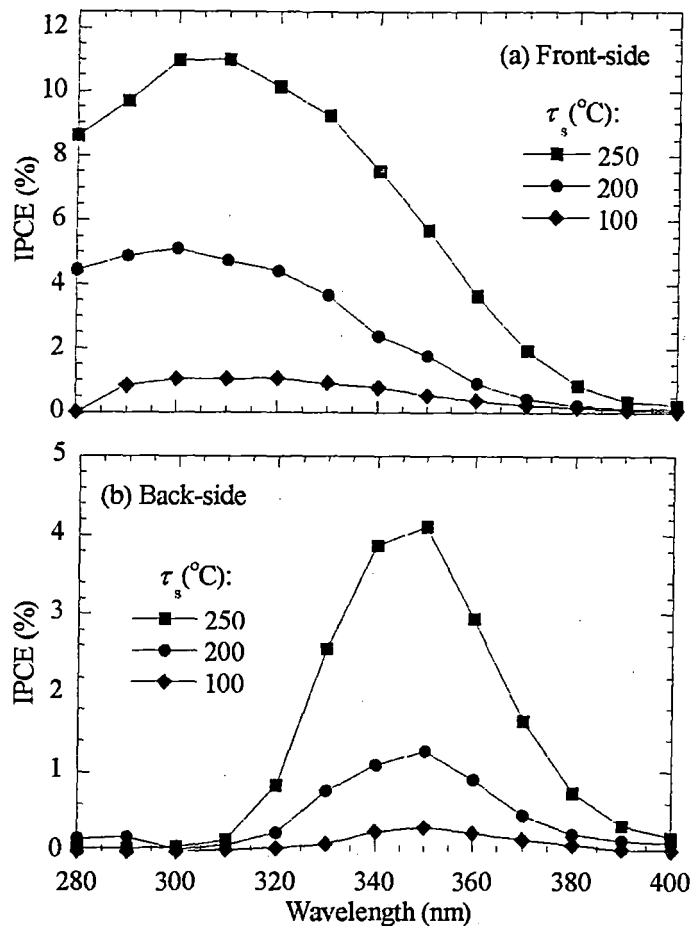
## 6.5. Estudios fotoelectroquímicos y de eficiencia solar

En esta sección presento los datos para IPCE de las películas no sensibilizadas y sensibilizadas, así también como las eficiencia solar de las células constituidas por estas películas.

### 6.5.1. Eficacia de conversión fotón incidente - corriente

La figura 6.9 muestra los datos de IPCE de películas de óxido de titanio evaluadas a diferentes lados de incidencias. Todos los espectros fueron medidos en películas no sensibilizadas en el rango UV ( $280 < \lambda < 400$  nm). Se observa que la fotorespuesta aumenta sistemáticamente con la temperatura de crecimiento

de la película. Así que tiene que la película depositada a  $250^{\circ}\text{C}$  alcanza un IPCE de hasta 11% a una longitud de onda de 300 nm para la iluminación frontal, mientras que para la iluminación posterior la misma película sólo alcanza un máximo de 4% a 350 nm. La absorción debida al sustrato en la iluminación posterior es notoria a partir de los 350 nm.

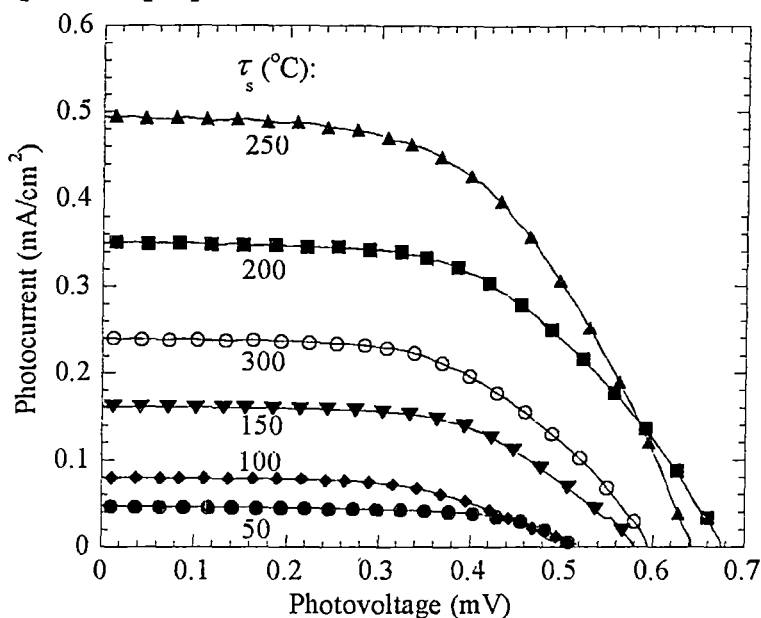


**Figure 6.9.** Los datos de IPCE para (a) la iluminación frontal (incidencia de la luz directamente sobre la película) y (b) iluminación posterior (incidencia de la luz a través del sustrato). Las películas pertenecen a la serie t1.

### 6.5.2. Eficiencia solar y determinación de la cantidad colorante en películas sensibilizadas

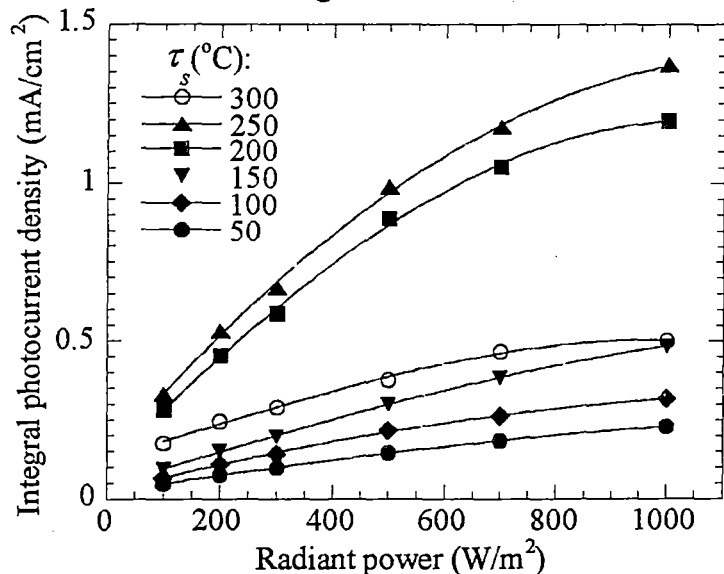
La figure 6.10 muestra las características corriente-voltaje de células solares reparadas con películas de óxido de titanio depositado a diferentes temperaturas. Se observa que la fotocorriente aumenta para el rango de películas depositadas entre  $50$  y  $250^{\circ}\text{C}$ , donde alcanza un máximo de  $0.49 \text{ mA/cm}^2$ . La película depositada a  $300^{\circ}\text{C}$ , por otro lado, muestran una disminución abrupta de la fotocorriente a un valor de sólo  $0.24 \text{ mA/cm}^2$ . Figure 6.11 ilustra la densidad de fotocorriente, el voltaje de circuito abierto, el factor llenado, y la eficiencia de la conversión fotoeléctrica para estas mismas películas en función de la temperatura. Se aprecia claramente, que la eficiencia solar alcanza hasta

1.7% para la película depositada a 250°C. Mientras la eficiencia disminuye a 0.8% para la película preparada a 300°C

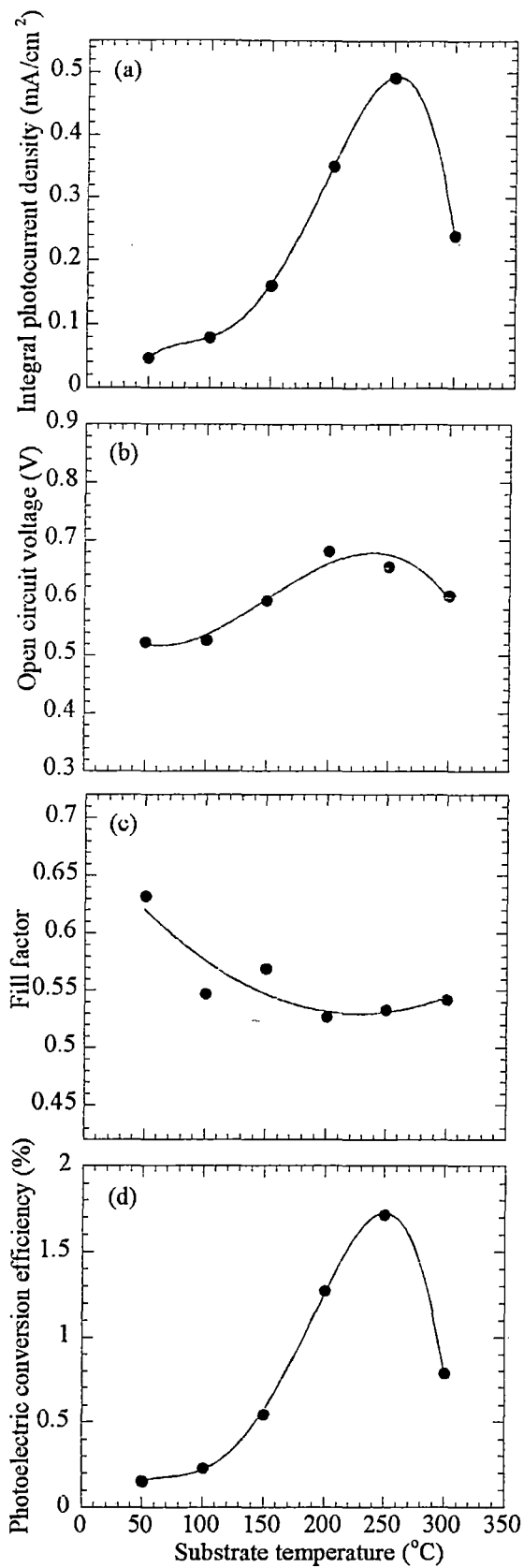


**Figure 6.10.** Características de corriente-voltaje para células solares basadas en películas de óxido de titanio depositadas a las temperaturas mostradas. Las películas pertenecen a la serie t2.

Figure 6.12 que ilustra cómo la densidad de fotocorriente cambia para diferentes potencias de irradiación. Las células solares preparadas con películas depositadas a temperaturas menores de 150 °C despliegan una conducta bastante lineal, mientras las células que incorporan las películas depositadas entre 150 y 250°C muestra una no linealidad significativa.

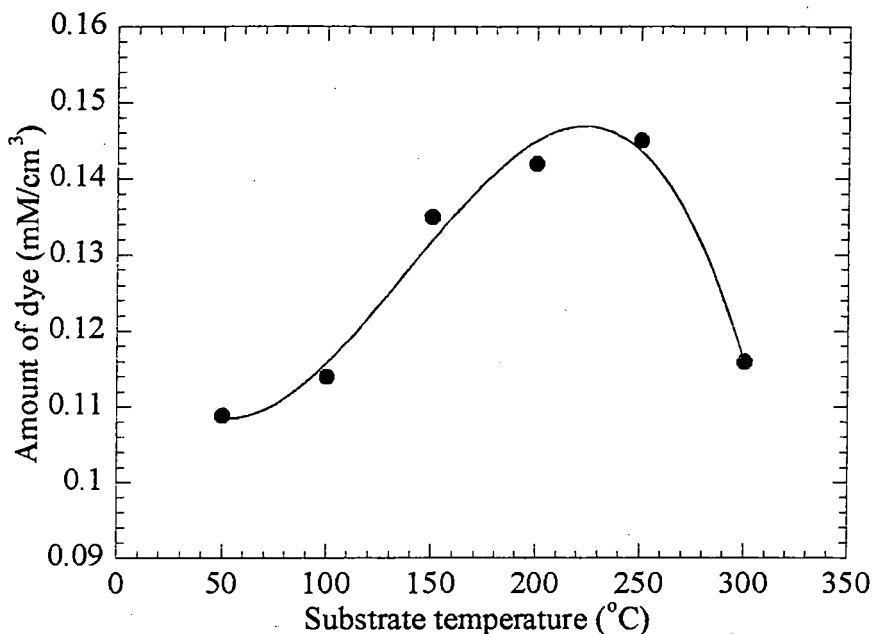


**Figure 6.12.** Densidad de fotocorriente vs. poder irradiante medido para células solares de basadas en películas de óxido de titanio depositadas a las temperaturas diferentes (el t2 de la serie). Los puntos representan que los datos y líneas son guía visual



**Figure 6.11.** *Fotocorriente, voltaje de circuito abierto y eficiencia solar para células solares basadas en películas de óxido de titanio depositado a diferentes temperaturas (serie t2). Los puntos representan los datos y las líneas son guía visual.*

También se determino la cantidad de colorante para las películas pertenecientes a la serie t2. La figure 6.13 esta cuantificaron. Es claro que la mayor incorporación se da para la película depositada a 250°C, dónde la cantidad de colorante es 0.145 mM/cm<sup>3</sup>.



**Figure 6.13.** *La cantidad de colorante incorporado en películas de óxido de titanio depositadas a diferentes temperaturas. Los puntos denotan datos y la curva es una guía visual.*

### Referencias

1. W. Tروف, M. Thomas, and T. Harris, in Handbook of Optics: Devices, Measurements and Properties, Vol. II (M. Bass, E. W. Van Stryland, D. R. Williams, and W. L. Wolfe, eds.), McGraw-Hill, New York, 1995, p. 33.76.
2. J. G. Traylor, H. G. Smith, R. M. Nicklow, and M. K. Wilkinson, *Phys. Rev. B* 3:3457 (1971).
3. A. Roos, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 30:77 (1993).

## CAPÍTULO 7

### PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO DEPOSITADAS A DIFERENTE PROPORCION DE GASES O<sub>2</sub>/Ar

En este capítulo presento los datos de las películas de óxido de titanio depositados a diferentes proporciones de gases O<sub>2</sub>/Ar. A parte de la caracterización estructural también se evaluó el transporte de carga en películas no sensibilizadas mediante estudios de la fotocorriente en función del tiempo. La eficiencia solar se evaluó en dispositivos constituidos por medio de películas de óxido de titanio sensibilizado.

#### 7.1. Preparación de las películas

Las películas de óxido de titanio se depositaron como se describió en la sección 4.1.3. La tabla 7.1 muestra los parámetros de las películas depositadas. Las películas representadas en la negrita corresponden a las películas elegidas para realizar mayor cantidad de pruebas experimentales en detalle.

**Tabla 7.1.** *Condiciones de preparación de películas de óxido de titanio depositadas a diferentes proporciones de gases O<sub>2</sub>/Ar por la técnica de "sputtering".*

---

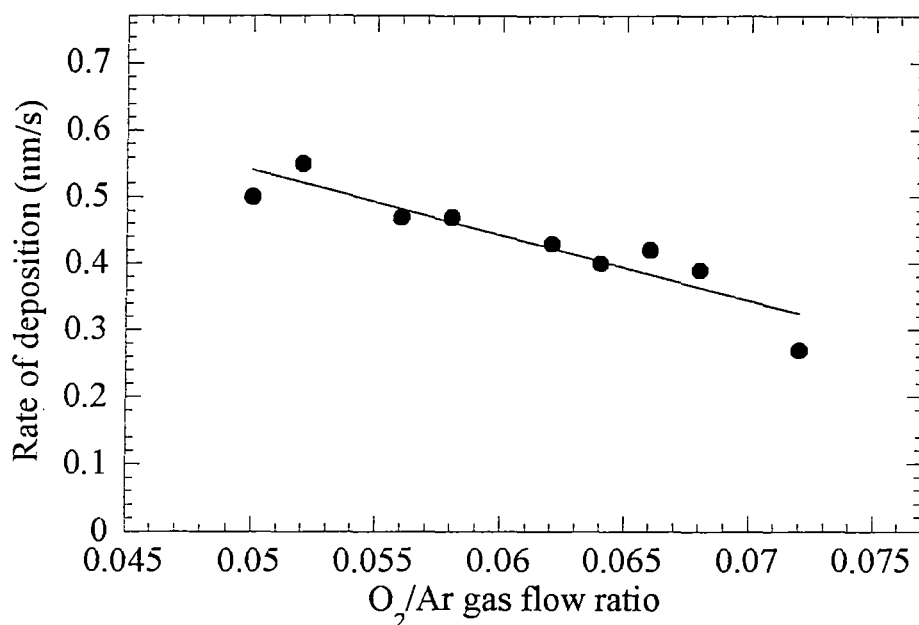
Thickness (nm): 916 ± 75,                      Temperature (°C): 250  
Current(A): 0.99,                              Pressure (Pa): ~15.5

O <sub>2</sub> /Ar gas flow ratio	Rate of deposition (nm/s)
<b>0.050</b>	<b>0.50</b>
<b>0.052</b>	<b>0.55</b>
<b>0.056</b>	<b>0.47</b>
0.058	0.47
0.062	0.43
<b>0.064</b>	<b>0.40</b>
0.066	0.42
<b>0.068</b>	<b>0.39</b>
<b>0.072</b>	<b>0.27</b>

---



La velocidad de crecimiento de las películas disminuyó a medida que aumento la cantidad de  $O_2$  en la cámara de "sputtering". La figura 7.1 muestra este efecto.



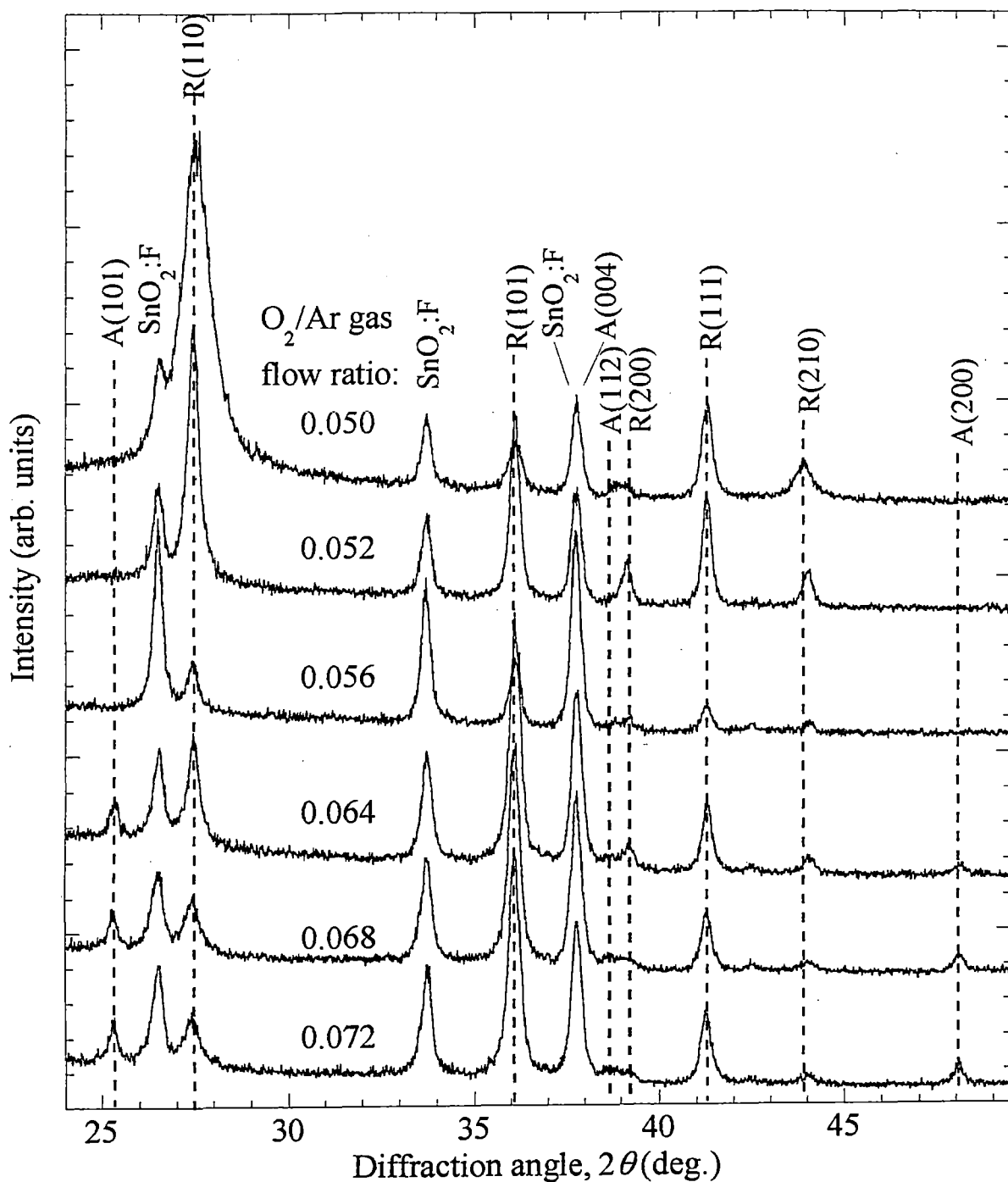
**Figure 7.1.** *Velocidad de crecimiento de las películas de óxido de titanio depositadas con diferente proporción de gases  $O_2/Ar$ . Los puntos representan datos y la línea es solo una guía visual.*

La disminución de la velocidad de crecimiento de las películas con el aumento de oxígeno se asocia a los procesos de oxidación que se favorecen en la superficie metálica del blanco.

## 7.2. Caracterización estructural y microestructural

En esta sección las propiedades estructurales de las películas tal como se estudio por medio de XRD, TEM y espectroscopia infrarroja.

La figure 7.2 muestra los datos de XRD para películas de óxido de titanio depositadas tal como se muestra en la tabla 7.1. Es evidente que las películas poseen una estructura rutilo hasta que la relación de gases  $O_2/Ar$  en la cámara de "sputtering" es menor a 0.056. Por otro lado cuando la relación de gases  $O_2/Ar$  excede 0.064, las películas presentan una mezcla de anatasa y rutilo.



**Figure 7.2.** *Diffractogramas de películas de óxido del titanio depositadas sobre  $SnO_2:F$ . La proporción de los gases  $O_2/Ar$  se modificó según se indica en las figuras. Las picos difracción se asignan a las reflexiones de la anatase (A) y el rutilo (R).*

El microestructura de las películas de óxido de titanio se estudió por TEM usando un microscopio Jeol 2000 FX II (200 kV). Las muestras se prepararon tal como se muestra en la sección 4.2.5.

La figure 7.3 muestra las micrografías y los patrones de difracción de cuatro películas depositadas a proporciones de gases O<sub>2</sub>/Ar diferentes. La secuencia de las películas muestra una estructura columnar definida que poseen diámetros de entre 100-200 nm.

La espectroscopia de absorción infrarrojo también se evaluó para las películas de óxido de titanio depositadas a diferente proporción de gases O<sub>2</sub>/Ar. La figure 7.4 muestra los espectros de reflectancia infrarroja para películas de óxido de titanio no sensibilizadas. Los mínimos en las curvas de reflexión corresponden a los máximos en la absorción. Las bandas entre 2500 y 5000 cm<sup>-1</sup> corresponden a los efectos de la interferencia. Para las muestras depositadas con una relación O<sub>2</sub>/Ar entre 0.064 y 0.072, se observa una pequeña banda en 3470cm<sup>-1</sup> que se asignan las vibraciones del modo “stretching” del grupo O-H. Relativamente bien definido, también se observan bandas débiles 1630 cm<sup>-1</sup> asignado a los modos “bending” del grupo O-H [Connor, 1999].

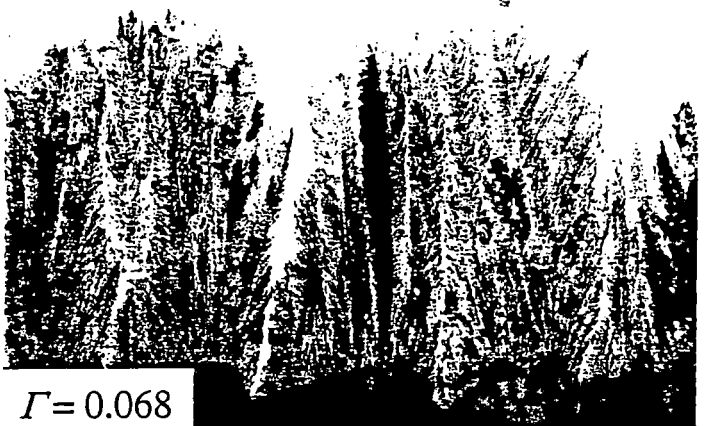
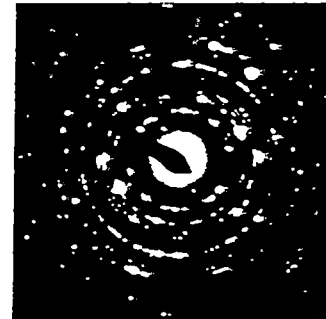
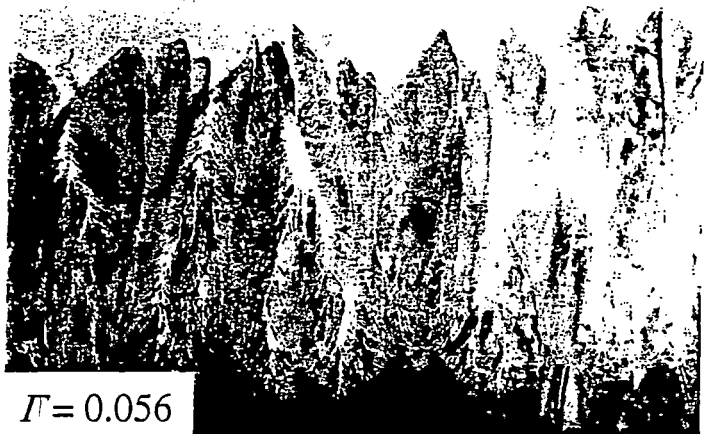
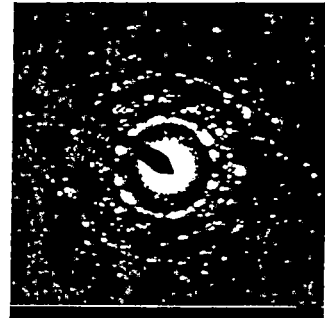
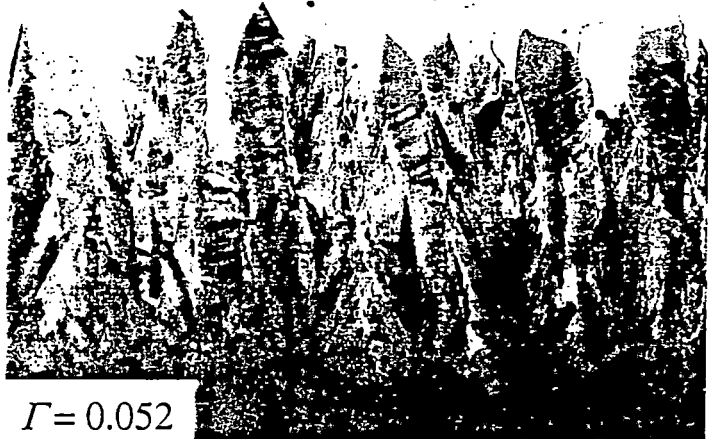
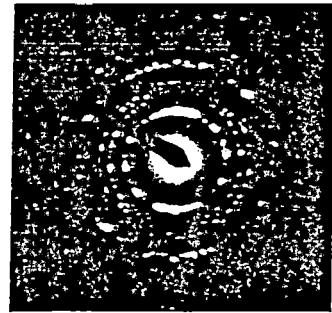
Picos de absorción agudos a 830 cm<sup>-1</sup> se asignan a los modos ópticos longitudinales (LO) del enlace Ti-O. Esta observación es consistente con datos reportados para los modos de LO de las vibraciones tipo E<sub>u</sub> del grupo espacial D<sub>4h</sub><sup>14</sup> de la fase rutilo [Tropf, 1995]. Algunos rasgos pequeños entre 250 y 600 cm<sup>-1</sup> puede asociarse con otros modos infrarrojos activos del E<sub>u</sub> esperados en ese rango [Traylor, 1971].

### 7.3. Caracterización óptica

La reflectancia  $R_t$  y transmitancia total  $T_t$  fueron medidas para longitudes de onda entre 300 y 2500 nm usando un espectrofotometro Perkin-Elmer Lambda 9 equipado con una esfera integradora. El coeficiente de absorción de las películas de óxido del titanio se evaluó por la expresión aproximada

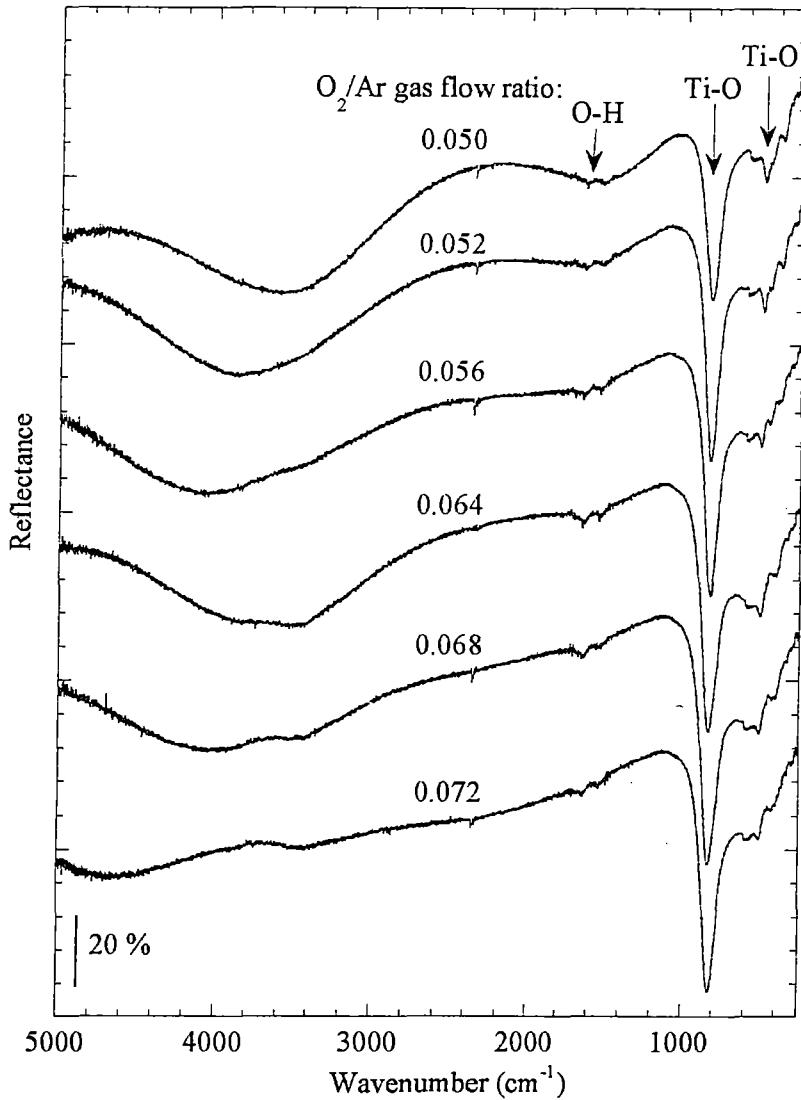
$$\alpha = \frac{\log\left(\frac{T}{1-R}\right)}{d}, \quad (7.1)$$

donde  $d$  representa el espesor de la película en el cm. [Hong, 1989]



200 nm

**Figure 7.3.** *Micrografías electrónicas de transmisión de las secciones transversales de películas de óxido de titanio depositadas a relaciones diferentes de gases O<sub>2</sub>/Ar.*



**Figure 7.4.** Reflectancia espectral de luz polarizada tipo p a 60° de incidencia para películas de óxido de titanio preparadas por “sputtering”. La proporción de gases usada para cada película se muestra en la figura. Las flechas indican las especies responsables de la absorción.

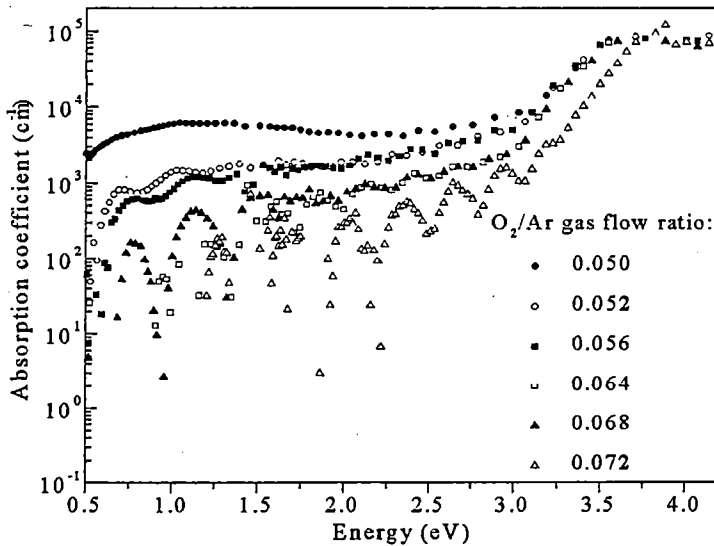
La figure 7.5 muestras el coeficiente de absorción vs. la energía para las películas de óxido de titanio depositadas a diferentes proporción O<sub>2</sub>/Ar. Tal como se ve en los gráficos la absorción aumenta a medida que

disminuye la cantidad de  $O_2$  en la cámara. Las oscilaciones notorias a valores pequeños de absorción se atribuyen a efectos de interferencia no corregidos por la ecuación 7.1. Para valores de proporción  $O_2/Ar$  entre 0.064 y 0.072 los espectros muestran una cola de denominada Urbach [Urbach, 1953]. Para la película depositada a proporción  $O_2/Ar$  0.056 se observa una banda alrededor de 1 eV. Para el caso de la película depositado a proporción  $O_2/Ar$  de 0.050, este efecto está muy claro y se observa un máximo a 1.2 eV.

Trabajos antes publicados reportan en detalle la detección de la radiación con portadores de carga, donde específicamente su naturaleza esta determinada por una fuerte interacción electrón-fonon que se le ha denominado "polaron pequeño" [Bogomolov, 1968][Bogomolov, 1968][Bogomolov, 1968]. La teoría de absorción del polaron pequeño esta dada por la expresión siguiente [Austin, 1969]

$$\alpha(E) = \left( C_t / E \right) \exp \left\{ - \left[ \frac{(E - 2E_p)^2}{8E_p \eta \nu_{ph}} \right] \right\}, \quad (7.2)$$

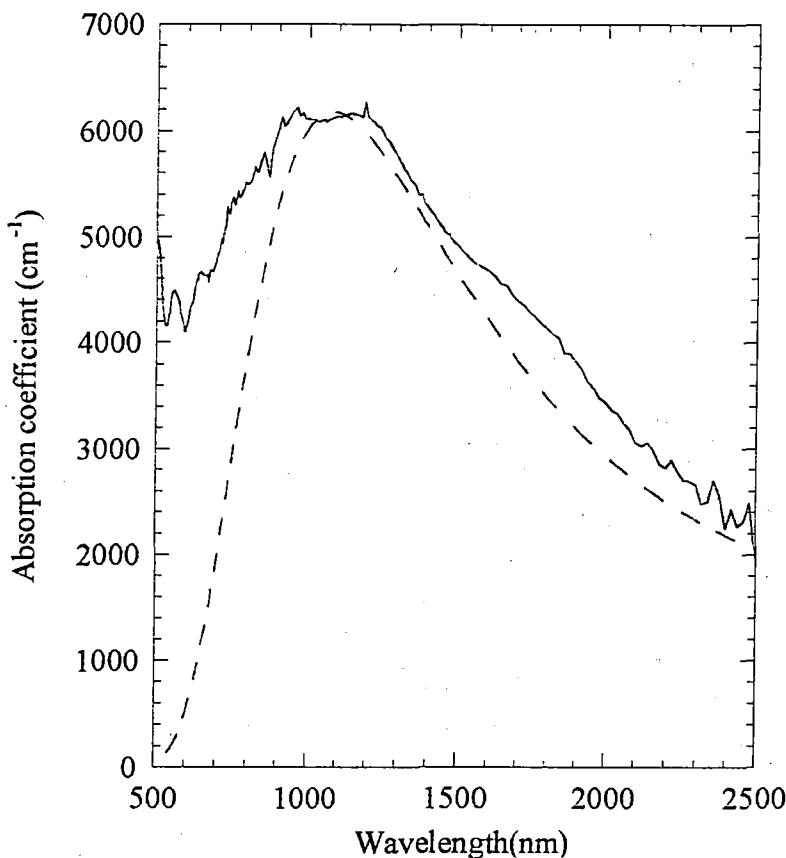
donde  $E_p$  es el polaron la energía de enlace,  $E = hc/\lambda$  es la energía,  $\eta \nu_{ph}$  es la energía media de los fononess óptico y  $C_t$  es una constante de temperatura.



**Figure 7.5.** Coeficiente de absorción espectral como función de la energía de películas de óxido de titanio preparadas por "sputtering" con proporciones diferentes de  $O_2/Ar$ .

La figure 7.6 muestra la comparación de la expresión 7.2 con los datos experimentales usando  $E_p = 0.64$  eV,  $\eta\nu_{ph} = 0.06$  eV y  $C_t = 7700$  eVcm<sup>-1</sup>. Por lo que, creo que la formación del polaron es la causa del máximo de absorción observado para la película depositada a la proporción de gases igual a 0.050

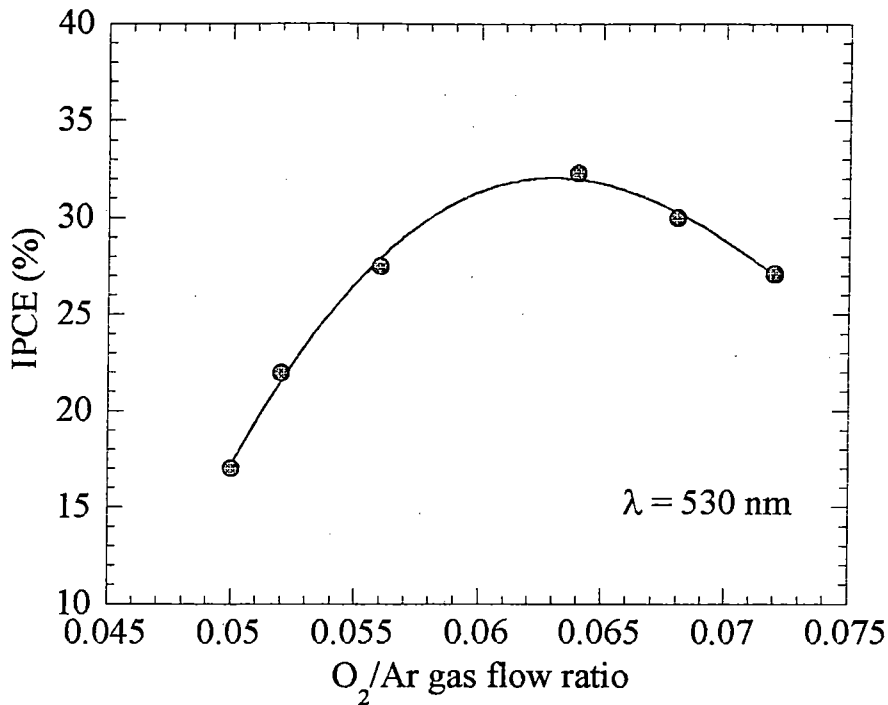
**Figure 7.6.** *Coefficiente de absorción como una función de la longitud de onda*



para una película de óxido de titanio depositada por "sputtering" a una proporción de gases O<sub>2</sub>/Ar de 0.050. La línea continua representa los datos experimentales mientras la línea cortada corresponde a un ajuste usando la ecuación 7.2.

#### 7.4. Estudios fotoelectroquímicos y eficiencia solar

La figure 7.7 ilustra datos de IPCE evaluados a una longitud de onda de 530 nm para películas de óxido de titanio depositadas con diferentes proporciones de O<sub>2</sub>/Ar. Claramente un valor máximo de IPCE se obtiene para películas depositadas con flujos de O<sub>2</sub>/Ar alrededor de 0.064.

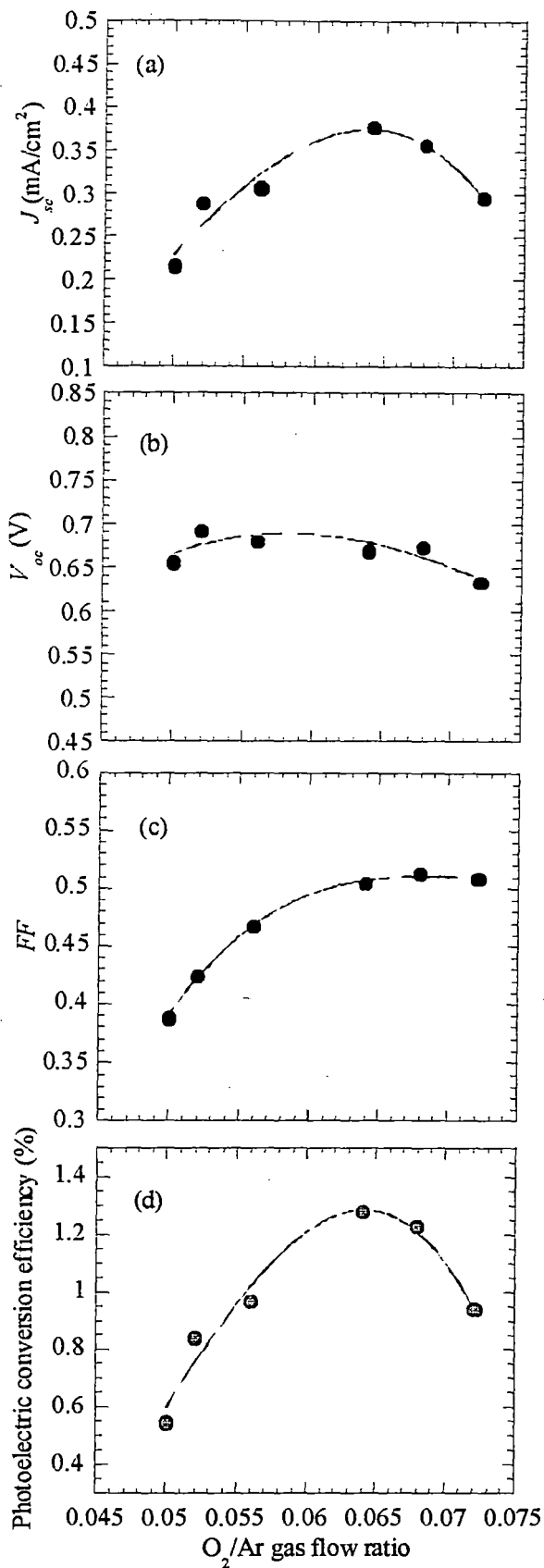


**Figure 7.7.** IPCE evaluado a una longitud de onda de 530 nm para películas de óxido de titanio depositadas con proporciones diferentes de O<sub>2</sub>/Ar.

La eficiencia como celular solar se realizó en un sistema del dos-electrodo. Las células fueron construidas tal como se explica en la sección 4.4.3.

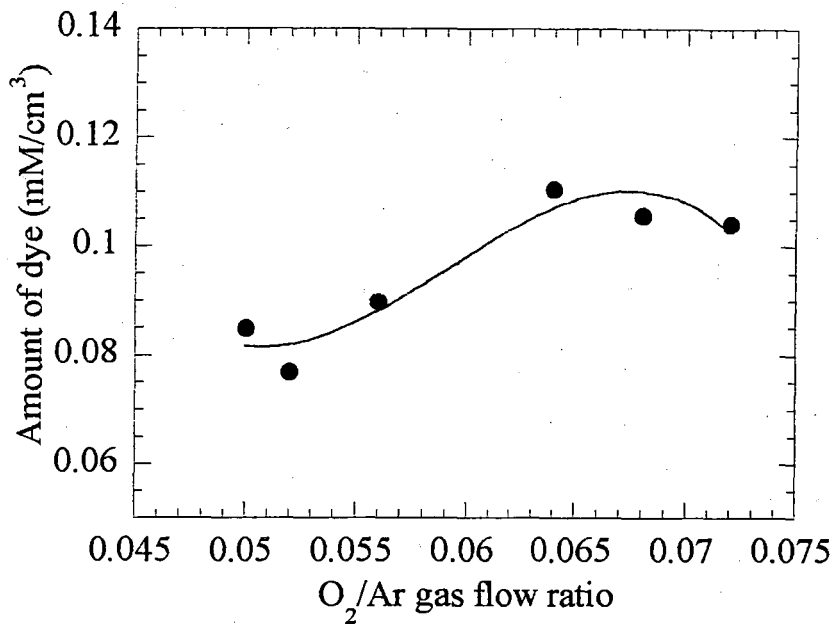
La figure 7.8 ilustra  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$ , y  $\eta$  como funciones del la proporción de O<sub>2</sub>/Ar usado durante el crecimiento de las películas de óxido de titanio. Claramente el parámetro que gobierna la eficiencia solar es la densidad de fotocorriente. El voltaje de circuito abierto no presenta ningún cambio significativo para todas las películas. El factor llenado aumenta sistemáticamente cuando la proporción de flujo de gas aumenta de 0.050 a 0.056, mientras  $FF$  presenta un plateau para mayores de la proporción O<sub>2</sub>/Ar. El máximo valor obtenido para la eficiencia solar fue 1.3% para una película preparada a una proporción de gases O<sub>2</sub>/Ar de 0.064 que está en acuerdo excelente con el valor obtenido en las medidas de IPCE.





**Figure 7.8.** Densidad de fotocorriente íntegra, voltaje del circuito abierto, factor de llenado y eficiencia de conversión fotoeléctrica para células solares basadas en películas de óxido de titanio depositadas con diferente proporción  $O_2/Ar$ . Los puntos representan los datos y las líneas son guía visual.

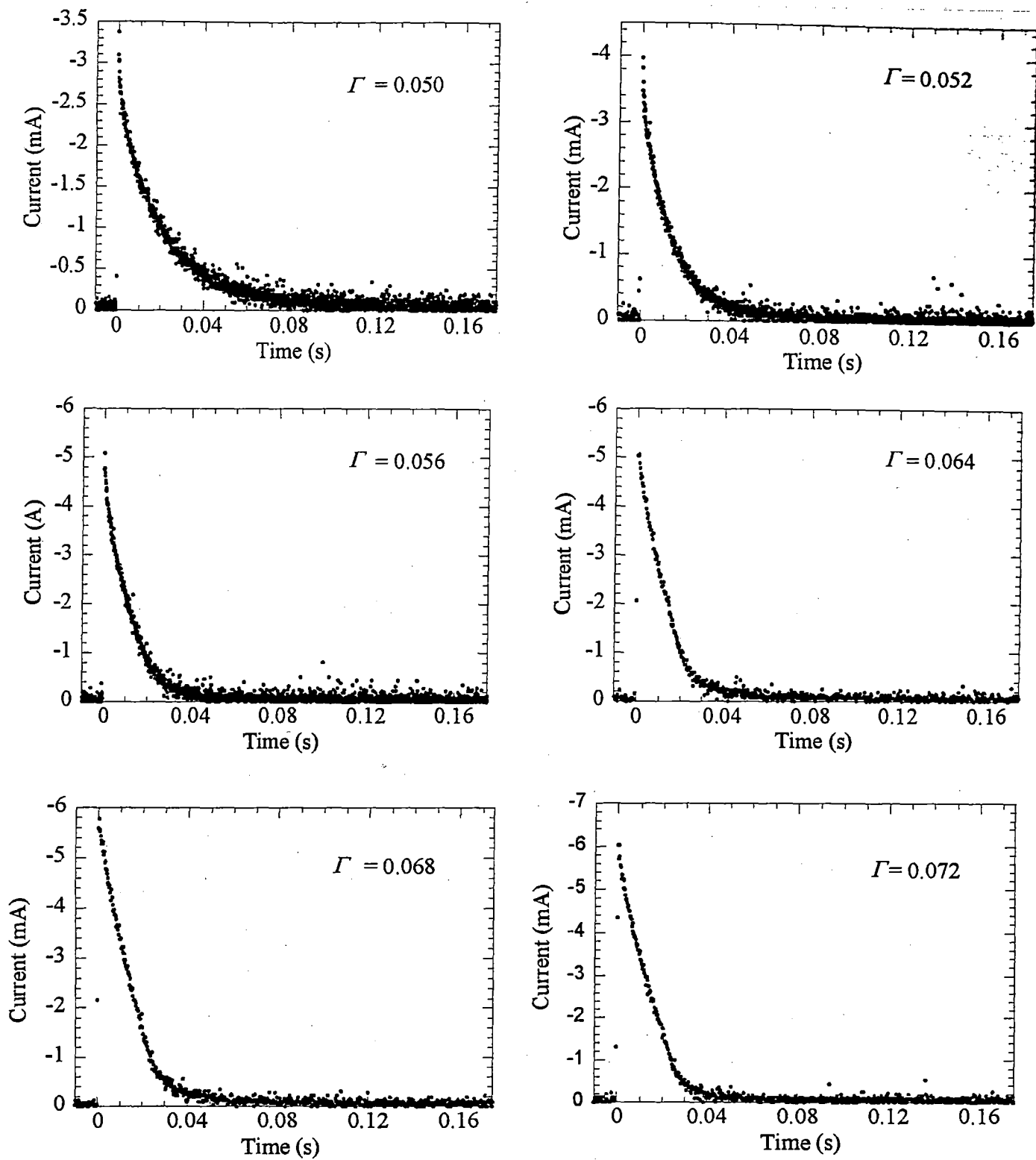
La eficiencia solar de los dispositivos fue correlacionada con la cantidad de colorante incorporado a las películas de óxido de titanio. La cantidad de tinte absorbido se determinó como se describe en la sección 4.3.1. La figura 7.9 muestra la cantidad de colorante absorbido en las películas. Se observa claramente que la mayor incorporación del colorante se presenta para relación de  $O_2/Ar$  entre 0.065.



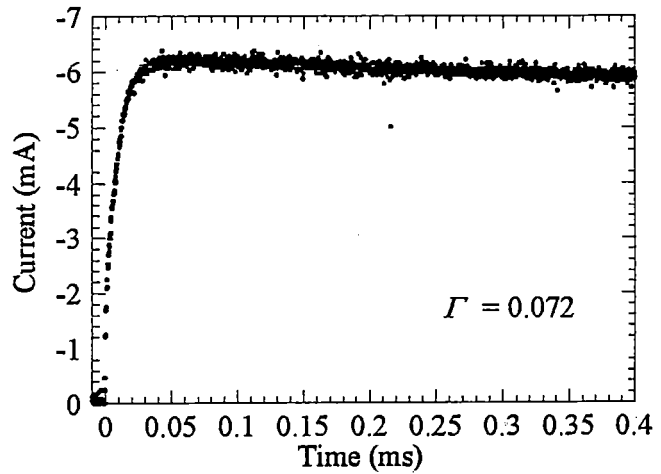
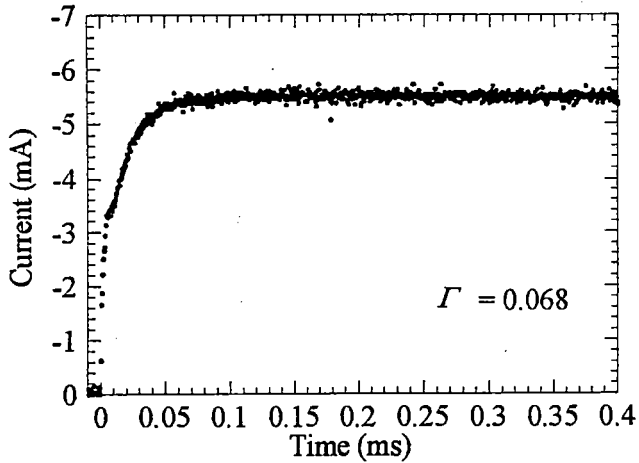
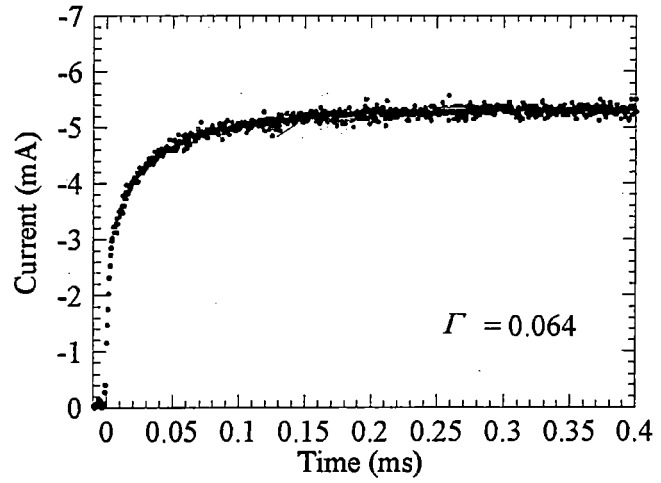
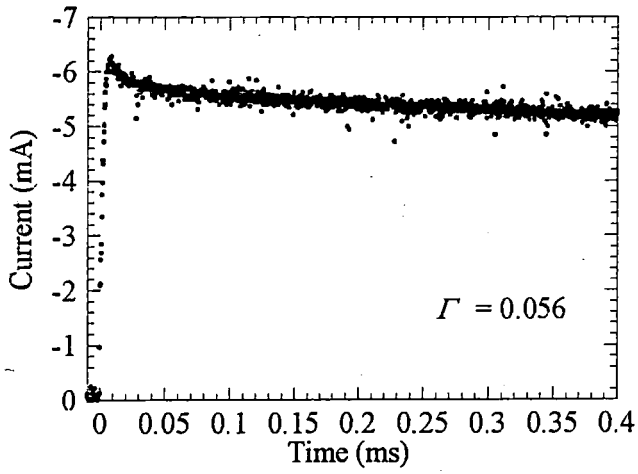
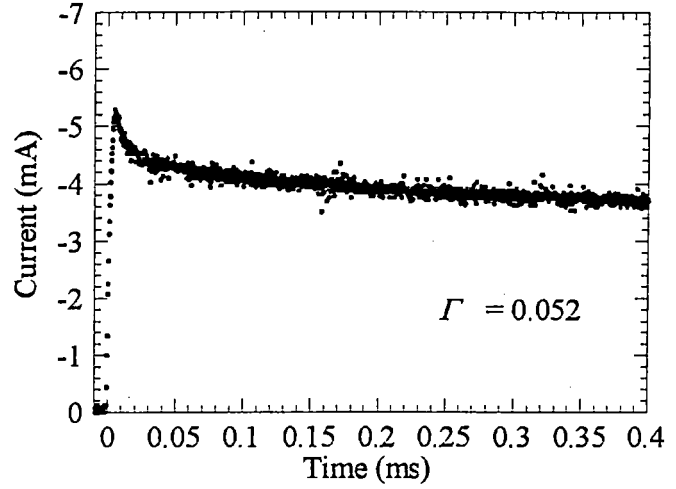
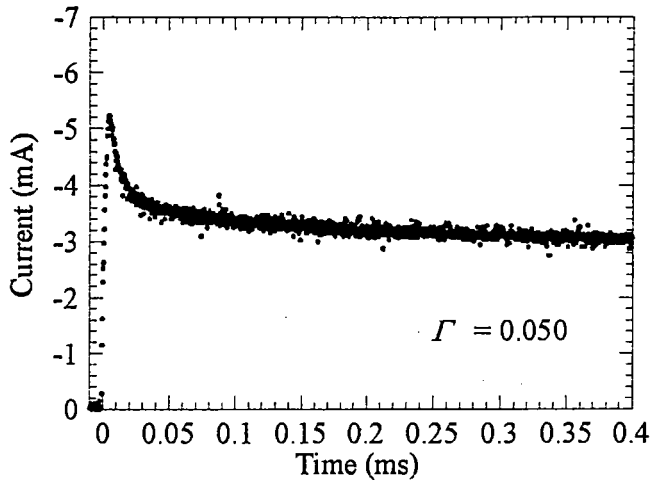
**Figure 7.9.** Cantidad de colorante en películas de óxido de titanio depositadas con proporciones diferentes de  $O_2/Ar$ . Los puntos denotan datos y la curva fue traseada como guía visual.

### 7.5. Datos de fotocorriente en función del tiempo

Las medidas de fotocorriente en función del tiempo se realizaron en un sistema de tres electrodos usando una celda de cuarzo tal como se describe en la sección 4.4.4. La figura 7.10 muestra los gráficos de fotocorriente vs. tiempo para películas de óxido de titanio no sensibilizado y preparado con diferentes proporciones de  $O_2/Ar$ . Como se puede observar la escala del tiempo se presenta en segundos por que lo que el decaimiento de la corriente se produce alrededor de 0.05s, excepto para la película depositada a una proporción de gases de 0.050, que muestra un tiempo ligeramente mayor de decaimiento. La figura 7.11 muestra resultados para las mismas películas mostradas en el gráfico anterior, pero esta vez la escala del tiempo es menor y se representa en ms. Se puede



**Figure 7.10.** *Fotocorriente en función del tiempo para películas de óxido de titanio depositadas a diferente relación de gases  $O_2/Ar$ .*



**Figure 7.11.** Respuesta inicial de la fotocorriente para películas de óxido de titanio depositadas a diferente relación de gases  $O_2/Ar$ .

observar la presencia de un pico para películas depositadas con proporciones de O<sub>2</sub>/Ar entre 0.050 y 0.056, mientras para proporciones mayores este pico desaparece sistemáticamente. Un análisis más detallado de estos datos se presenta en el próximo capítulo.

## Referencias

1. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, 1959.
2. P. Connor, K. Dobson, and J. McQuillan, *Langmuir* **15**:2402 (1999).
3. W. Tropf, M. Thomas, and T. Harris, in Handbook of Optics: Devices, Measurements and Properties, Vol. II (M. Bass, E. W. Van Stryland, D. R. Williams, and W. L. Wolfe, eds.), McGraw-Hill, New York, 1995, p. 33.76.
4. J. G. Traylor, H. G. Smith, R. M. Nicklow, and M. K. Wilkinson, *Phys. Rev. B* **3**:3457 (1971).
5. W. Hong, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22**:1 (1989).
6. F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**:1324 (1953).
7. V. N. Bogomolov and E. K. Kudinov, *Fiz. Tverd. Tela* **9**:3175 (1967) [*Soviet Phys. Solid State* **9**, 2502 (1968)].
8. V. N. Bogomolov and E. K. Kudinov, *Phys. Stat. Sol.* **27**:443 (1968).
9. V. N. Bogomolov, E. K. Kudinov, D. N. Mirlin, and Y. A. Firsov, *Fiz. Tverd. Tela* **9**:2077 (1968) [*Soviet Phys. Solid. State* **9**, 1630 (1968)].
10. I. G. Austin and N. F. Mott, *Adv. Phys.* **18**:41 (1969).

# CAPÍTULO 8

## DISCUSIONES

En este yo discutiré los resultados principales obtenidos en este trabajo. La discusión será dividida en cuatro partes:

- Crecimiento de películas de óxido del titanio preparadas por “sputtering”
- Influencia del espesor de las películas de óxido del titanio en la eficiencia solar de las células.
- Influencia de la temperatura de crecimiento de las de óxido del titanio en la eficiencia solar de las células
- Influencia de la proporción de gases  $O_2/Ar$  en el crecimiento de las películas de óxido del titanio en la eficiencia solar de las células.

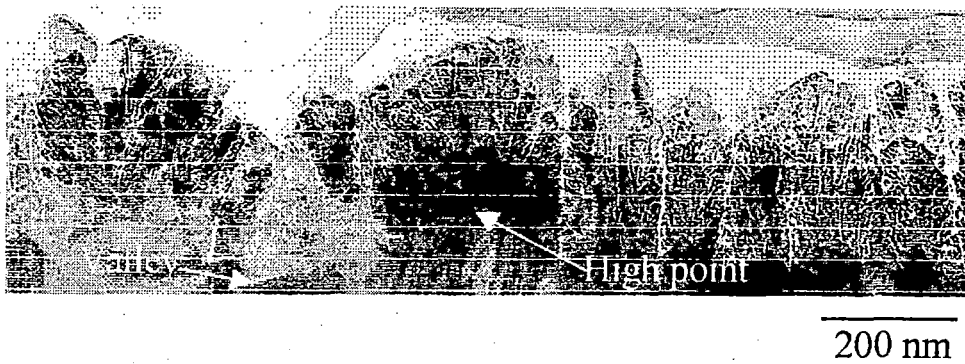
### 8.1. Crecimiento de las películas de óxido de titanio

En esta sección discuto las propiedades de las películas de óxido de titanio preparadas por “sputtering”. Primero discuto la microestructura (estudiada por TEM) en relación al modelo de zonas presentado en el capítulo 2. Luego, comento los datos obtenidos por XRD correspondientes a películas depositadas a diferentes presiones.

El modelo estructural de zonas considera la proporción entre la temperatura durante la deposición y el punto fusión del depósito ( $\tau_s/T_m$ ). El rango de las temperaturas usado para el crecimiento de las películas se encontró entre 50 y 300°C. Las películas de óxido de titanio obtenidas tenían principalmente la fase rutilo, que posee un punto fusión entre 1830-1850°C [Lide, 1992]. Considerando 1840°C como el punto fusión, los valores para el  $\tau_s/T_m$  estarán entre 0.027 y 0.136. Otro parámetro importante que el modelo de zona de estructura considera es la presión de gas inerte, y este valor para todas las películas era de  $\sim 1.5$  Pa. Regresando al capítulo 2 y echando una mirada a la Fig. 2.3 puede verse que los parámetros de crecimiento de las películas corresponden a un régimen de crecimiento perteneciente a la zona 1.

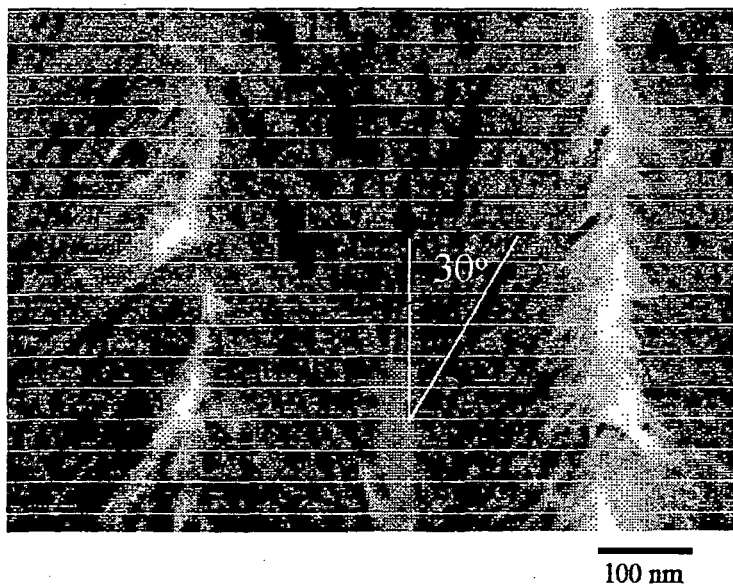
La figura 8.1 muestra una película de óxido de titanio depositada sobre  $SnO_2:F$  a 250°C con un espesor de 150 nm. Se observa una estructura columnar con límites abiertos y muy bien definidos entre columnas. Este efecto se atribuye a lo denominado efecto de apantallamiento producido porque los adatomos no tienen energía suficiente para superar lugares energéticamente desfavorables para

su difusión. Este efecto se observa principalmente en los sustratos rugosos en donde se observan notoriamente desniveles en la superficie, así se pueden denominar algunos puntos como “bajos” y “altos”, tal como se puede ver en la figura 8.1.



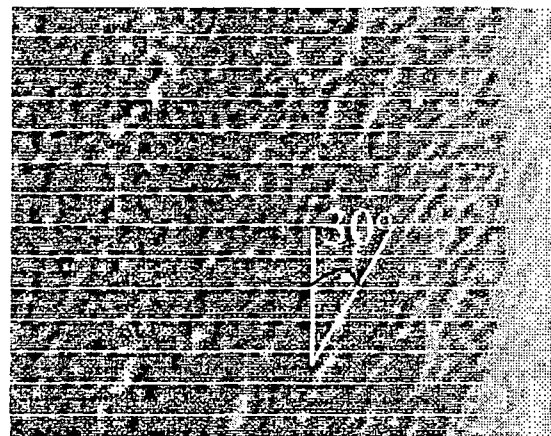
**Figure 8.1.** *Micrografía electrónica de transmisión de la sección transversal de una película de óxido de titanio de espesor de 150 nm depositada sobre SnO<sub>2</sub>:F a 250°C.*

La figura 8.2 muestra el acercamiento de la parte media de la sección transversal de una película de 8  $\mu$ m depositada sobre SnO<sub>2</sub>:F a una temperatura de 250°C. Se observa claramente la microestructura denominada penninforme. Comparando este micrografía con la anterior se observa claramente un aumento del diámetro de las columnas, el cual es precedido por el modelo de zonas revisado. [Messier, 1984]. El ángulo definido por la textura foliar y el plano del sustrato es de 60° como se ve en la figura.



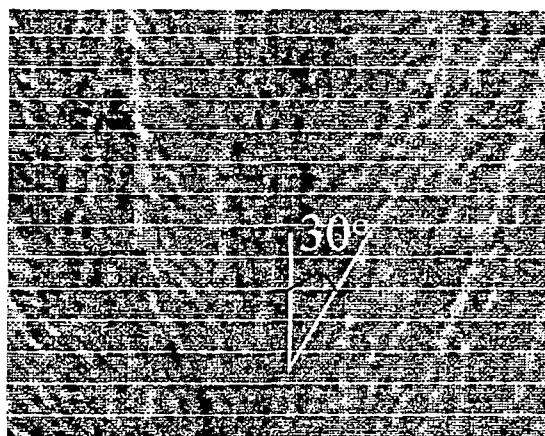
**Figure 8.2.** *Acercamiento de la micrografía electrónica de una película de óxido de titanio depositada a sobre SnO<sub>2</sub>:F a 250°C. El ángulo definido por la textura foliar y el plano del sustrato se puede observar claramente*

La regla de la tangente (ecuación 2.1) fue aplicada al ángulo presentado en la figura 8.2 (ángulo  $50^\circ$  en la figura 4.3) y se observó una excelente concordancia.



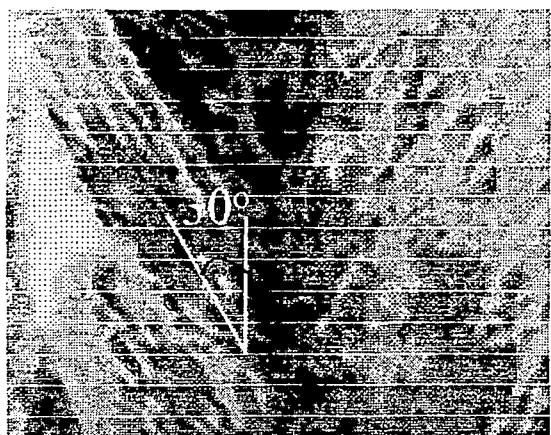
$\tau_s = 50^\circ\text{C}$

25 nm



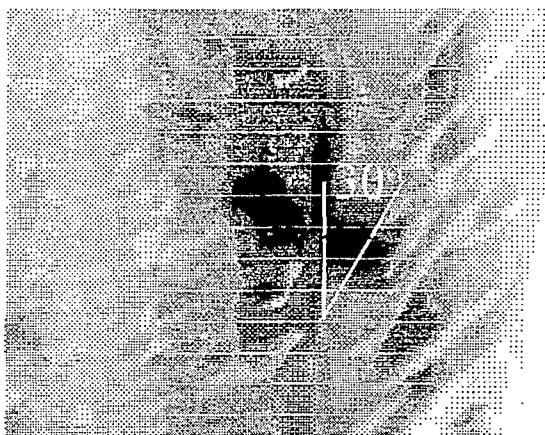
$\tau_s = 150^\circ\text{C}$

25 nm



$\tau_s = 250^\circ\text{C}$

25 nm



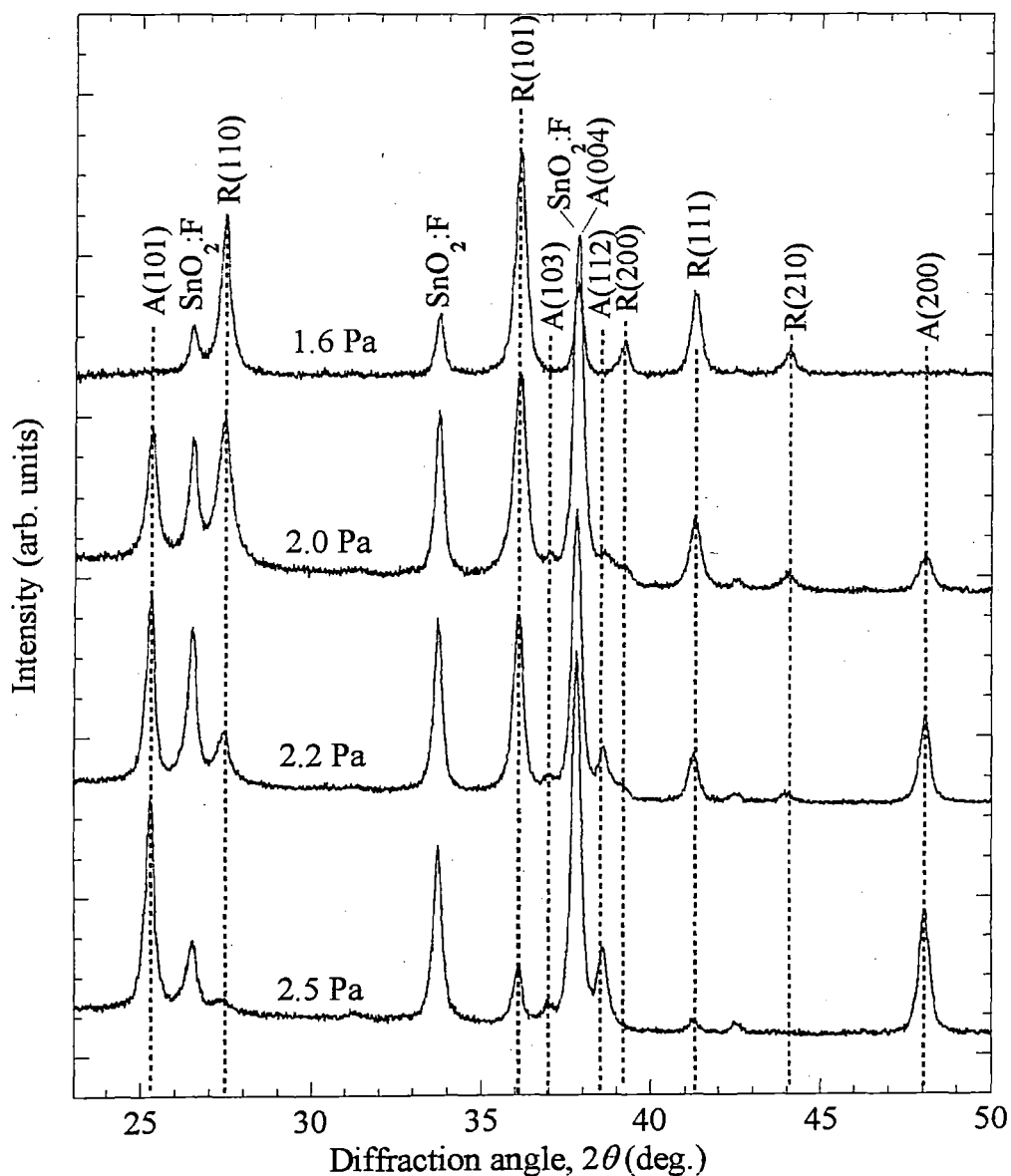
$\tau_s = 300^\circ\text{C}$

25 nm

**Figure 8.3.** *Micrografías electrónicas de transmisión de secciones transversales de películas de óxido de titanio depositadas a los valores diferentes de temperatura  $\tau_s$ . El ángulo definido por la textura foliar y el plano del sustrato de muestra en todos los cuadros.*



La figure 8.4 muestra los difractogramas de películas de óxido de titanio depositadas a diferentes presiones. Todas las películas poseen un espesor aproximado de 800 nm y fueron crecidas a 250°C y manteniendo constante la relación de gases O<sub>2</sub>/Ar a un valor de 0.054. Un rasgo muy interesante en la figura es que la fase del óxido del titanio cambia gradualmente con la presión. Cuando la presión aumenta, la presencia de anatasa se vuelve más favorable, así la película depositada a 1.6 Pa posee sólo la fase rutilo, mientras que la depositada a 2.5 Pa presenta la fase anatasa.

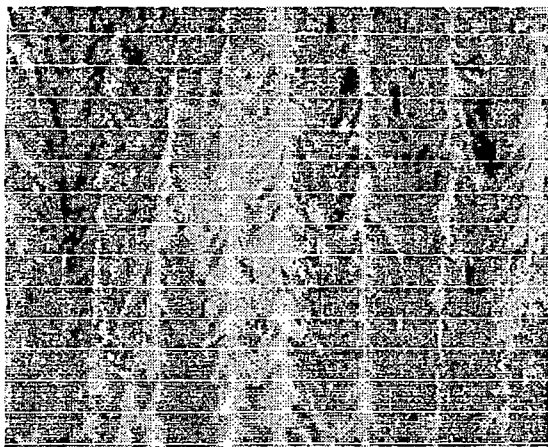


**Figure 8.4.** Difractogramas de películas de óxido del titanio depositadas sobre SnO<sub>2</sub>:F. La presión de la cámara de “sputtering” se mantuvo a diferentes valores de presiona que están indicados en el gráfico. Los picos de difracción se asignan a las reflexiones de la anatasa (A) y el rutilo (R).

La dependencia de la modificación cristalina de las películas debido a la presión de la cámara de “sputtering” durante el crecimiento de las películas es un ejemplo ilustrativo del efecto de la termodinámica. La fase rutilo es estable para todas las temperaturas, mientras la anatasa no está estable a ninguna temperatura y se forma a las temperaturas bajas y presiones bajas. [Massalki, 1986]. Para una película de óxido de titanio preparada por “sputtering” se observa que para una presión de 2.5 Pa la velocidad de depósito favorece la formación de la anatasa. Mientras que para una presión de 1.6 Pa el crecimiento de las películas es tan rápido que se favorece únicamente el crecimiento de la fase rutilo. Por lo que la modificación cristalina del óxido de titanio se ve controlada por un efecto cinético más que termodinámico. Un efecto similar se ha reportado antes por Takahashi durante el crecimiento de películas de óxido de titanio por la técnica de evaporación [Takahashi, 1985].

La figura 8.4 manifiesta la versatilidad de la técnica de “sputtering” para el control del material depositado.

La microestructura columnar de la fase anatasa y rutilo de las películas de óxido de titanio no muestran diferencias entre ellas. La figura 8.5 presenta dos películas de óxido de titanio: (a) película de 4.2  $\mu\text{m}$  de espesor con fase anatasa y (b) película de 8  $\mu\text{m}$  de espesor con rutilo. El microestructura denominada peniforme claramente está presente en ambas películas.



500 nm



500 nm

**Figure 8.5.** *Micrografías electrónicas de transmisión de secciones transversales de películas de óxido del titanio con dos fases diferentes. (a) anatasa y (b) rutilo.*

## 8.2. Influencia del espesor de las películas en la eficiencia solar

En esta sección discutiré los datos que corresponden a las películas depositados con diferentes espesores (capítulo 5) en la conexión a la eficiencia solar de los dispositivos basada en estas películas.

El rasgo más distinto de la conducta de la fotorespuesta es que aumenta con el espesor de la película de óxido de titanio, y es principalmente definido por dos regímenes lineales (vea los Figs. 5.15, 5.16 y 5.19a):

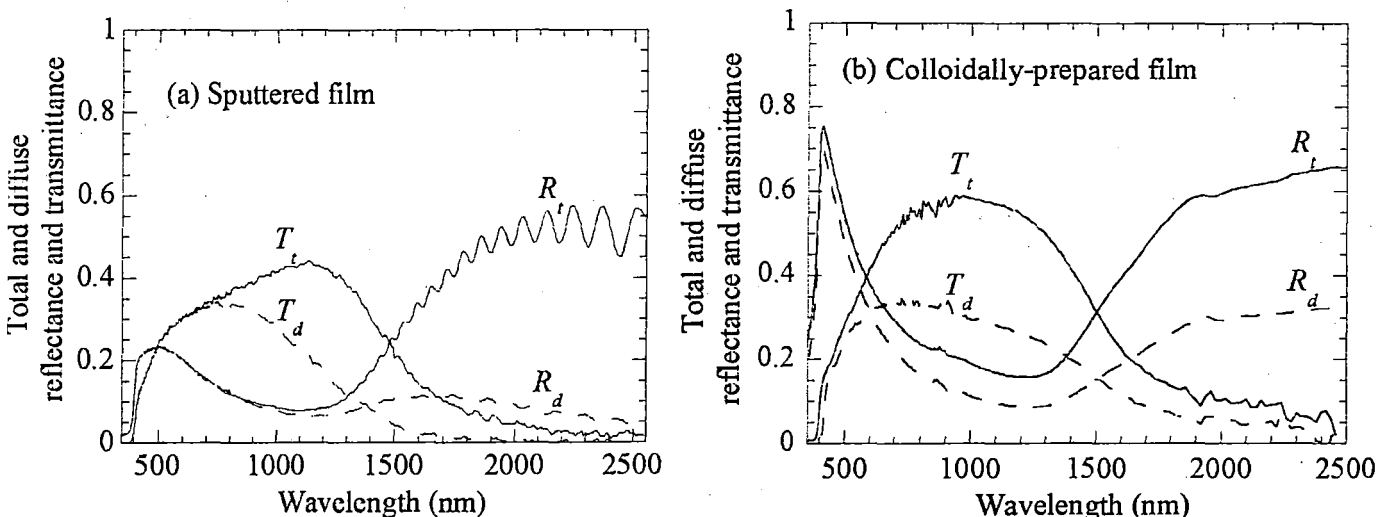
- películas con  $d < 2 \mu\text{m}$  y
- películas con  $2 < d < 10 \mu\text{m}$ .

En el primer régimen la fotorespuesta aumenta más rápidamente que en el segundo régimen. Esta dependencia puede conectarse con las propiedades microestructurales de las películas que tienen espesores diferentes (ver figura 5.9). La llamada microestructura penniforme paralela se define sólo claramente después de aproximadamente  $2 \mu\text{m}$ . Para películas más delgadas, la estructura columnar es clara pero las columnas no son completamente paralelas entre sí. Este efecto es atribuido a el efecto de apantallamiento que origina espacios intercolumnares abiertos. El diámetro de las columnas en la primera región es de aproximadamente  $100 \text{ nm}$  y la textura foliar es compacta. Por otro lado, las columnas en segundo régimen son más anchas y la textura foliar pareciera muy porosa. El hecho que la fotorespuesta aumente más rápidamente con el espesor en el primer régimen puede conectarse a que los espacios intercolumnares son muy abiertos y facilita el fácil transporte del electrolito entre ellos, así también como la mayor interacción del colorante con la superficie de las películas tal como se analizó por SIMS (ver figura 5.24). En el segundo régimen el microestructura porosa facilita una cantidad grande de colorante superficie de la película, pero también limita el transporte del electrólito en una célula solar. Sin embargo, el máximo de este segundo régimen no ha sido alcanzado todavía y pueden lograrse películas más gruesas con los valores aun más altos del fotorespuesta.

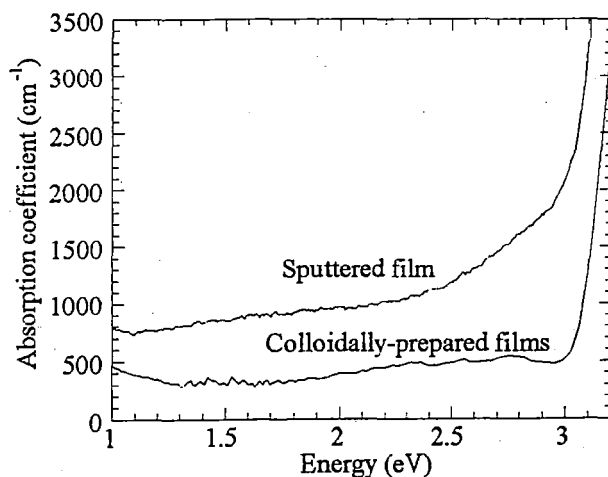
Comparando la eficiencia solar de dispositivos basados en las películas depositadas por “sputtering” y coloidalmente con espesores similares (figura 5.20), el rasgo llamativo es que la fotocorriente para las películas depositadas por “sputtering” es más alta que para las células basadas en películas coloidalmente preparadas. Un examen de los datos ópticos puede dar una explicación buena de este efecto.

La figure 8.5 muestra la reflectancia total y difusa y la transmitancia total y difusa para películas de óxido de titanio no sensibilizadas preparadas por (a) “sputtering” y (b) técnica coloidal. Las películas se depositaron en sustratos similares y los dos espesores se encuentran a aproximadamente  $10 \mu\text{m}$  de espesor. Comparando las figuras es posible ver que la transmitancia y la

reflectancia total para la película preparada por “sputtering” son mas bajas que para la película preparada coloidalmente, y que el espectro de la película depositada por “sputtering” esta básicamente constituido por un componente difuso en el rango visible  $300 < \lambda < 800$  nm. La figura 8.6 muestra el coeficiente de absorción para ambas películas. La película deposita por “sputtering” presenta un valor mas de dos veces mayor para el coeficiente de absorción en el rango visible (1.5 a 3.1 eV). Así, cuando la luz entra en el sistema se entrapa más eficazmente en las películas preparadas por “sputtering” que para las películas preparadas coloidalmente. Esto puede explicar por qué la fotocorriente era más alta para las películas preparadas por “sputtering”.



**Figure 8.6.** Reflectancia y transmitancia total y difusa denotaron  $R_t$ ,  $R_d$ ,  $T_t$  y  $T_d$ , respectivamente para películas de óxido de titanio depositadas por técnicas diferentes: (a) “sputtering” y (b) coloidal.



**Figure 8.7.** El coeficiente de absorción espectral para películas de óxido de titanio depositadas por las técnicas mostradas. Las películas tenían espesores similares.

### 8.3. Influencia de la temperatura de crecimiento de las películas en la eficiencia solar

En esta sección discutiré la relación entre las propiedades de las películas de óxido de titanio presentadas en capítulo 6 y eficiencia solar de los dispositivos basados en estas películas.

Las películas depositadas entre 50 y 150 °C consistieron de columnas altamente desordenadas rodeadas de espacios intercolumnares que podían variar entre 5 a 50 nm. La habilidad para incorporar eficientemente el colorante en las películas aumenta a medida que aumenta la temperatura. Estos resultados pueden conciliarse con el hecho de que el colorante se encuentra solo ubicado en el borde las películas. Las características de corriente-voltaje de las células muestran una relación bastante lineal con el aumento intensidad de irradiación. Considero que este comportamiento puede entenderse si se considera una pequeña fotocorriente o una fácil difusión del electrolito en los espacio intercolumnares que facilitan la facil regeneracion del colorante. La eficiencia solar alcanzo en este rango de temperaturas solo un valor de 0.6%.

Las películas crecidas entre 200 y 250°C poseen una estructura peniforme definida. Esta estructura es particularmente favorable para una incorporación máxima del colorante de hasta 0.145 mM/cm<sup>3</sup>. Las células solares fabricadas de este tipo de películas rinden fotocorrientes que a altas intensidades de iluminación muestran saturación. Postulo este efecto de saturación esta ligado a problemas de difusión del electrolito que no puede rápidamente regenerar el colorante reducido después de su excitación e inyección electrónica. Del análisis de TEM puede estimarse que os pequeños espacios intercolumnares es de aproximadamente 6 nm en diámetro que es un valor más pequeño que para el encontrada para películas análogas preparadas de un proceso coloidal (ver figura 5.11). No obstante se encontró que la eficiencia de conversión fotoeléctrica fue de hasta 1.7%. Estos argumentos con respecto a la importancia de difusión del electrólito están en la línea con los datos para células solares preparadas de coloides. [Barbé, 1997][Södergren, 1994]

Las películas crecidas a 300°C consisten en granos cristalinos grandes y de tienen una superficie interior pequeña. La incorporación del tinte colorante es por lo tanto pobre como se podría esperar, y esto explicaría el porque de la baja eficiencia de conversión fotoeléctrica

Las medidas de eficiencia solar muestran que la conversión fotoeléctrica puede ser de hasta 1.7% para una película de solo 0.8 μm con una transmitancia luminosa de 42%. Estas características hacen este tipo de películas muy atractivas para otro tipo de aplicaciones, tales como las películas electrocrómicas auto-generadas [Gao, 1999].

#### 8.4. Influencia de la proporción de gases O<sub>2</sub>/Ar en la eficiencia solar

En esta sección discutiré el análisis de los datos de fotocorriente en función del tiempo para las películas depositadas a diferentes proporciones de gases O<sub>2</sub>/Ar, que fueron presentadas en la sección 7.5. Después presentaré todos los resultados presentados en el capítulo 7 para discutir estos en conexión con la eficiencia solar de los dispositivos basados en estas películas.

El análisis de los datos de fotocorriente en función del tiempo se hizo considerando las similitudes con los experimentos del tiempo-de-vuelo realizados en semiconductores [Pfisher, 1978]. Un modelo de difusión [Haus, 1987][Bouchaud, 1990] era aplicado para el transporte de los portadores en la película, y la distribución Gaussiana de la probabilidad se asume para la probabilidad, obteniéndose como resultado una función error (erf) que fue ajustada a los datos experimentales. La corriente de tránsito  $j(t)$  se calculó de la expresión [Rudenko, 1979]:

$$j(t) = \left( \frac{q\mu_o \bar{E}}{d} \right) \int_0^d P_c(x,t) dx, \quad (8.1)$$

donde  $q$  es la carga y  $\mu_o$  es la movilidad de los portadores (cm<sup>2</sup>/Vs),  $\bar{E}$  es el campo eléctrico (V/cm),  $d$  es el espesor (cm) y  $P_c$  es la probabilidad de encontrar a un portador en la posición  $x$  en momento  $t$ .

La función de probabilidad se evaluó para un modelo uno-dimensional en el cual se forma una asintota que puede escribirse como [Bouchaud, 1990]

$$P_c(x,t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \exp\left[-(x-vt)^2 / 4Dt\right], \quad (8.2)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión (cm<sup>2</sup>/s) y  $v$  es la velocidad media de los portadores. La solución de la expresión 8.1 que considera 8.2, rinde una suma de dos funciones error (el erf)

$$j(t) = \left( \frac{q\mu_o EN_c}{2d} \right) \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{d-vt}{\sqrt{4Dt}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{vt}{\sqrt{4Dt}}\right) \right], \quad (8.3)$$

donde  $N_c$  es el número de portadores de carga.

La condición antes presentada resulta en un tiempo de tránsito  $\tau_t$  definida por

$$\tau_t = \frac{d}{v}. \quad (8.4)$$

El coeficiente de difusión puede relacionarse a la movilidad a través de la ecuación de Einstein

$$D = \left( \frac{k\tau}{q} \right) \mu_o, \quad (8.5)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $\tau$  es la temperatura, y se conecta a la velocidad media de los portadores con el campo eléctrico por

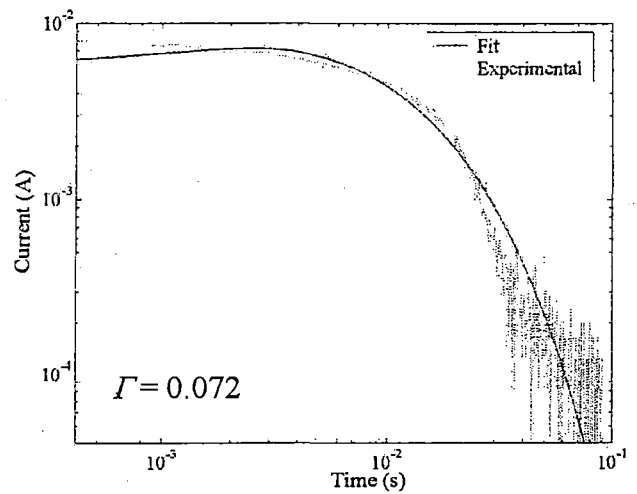
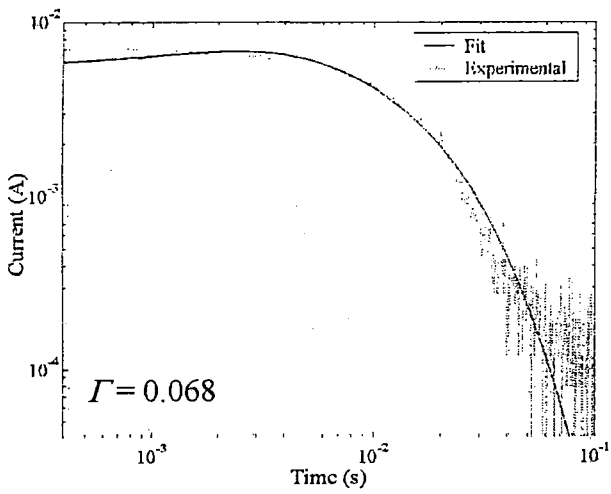
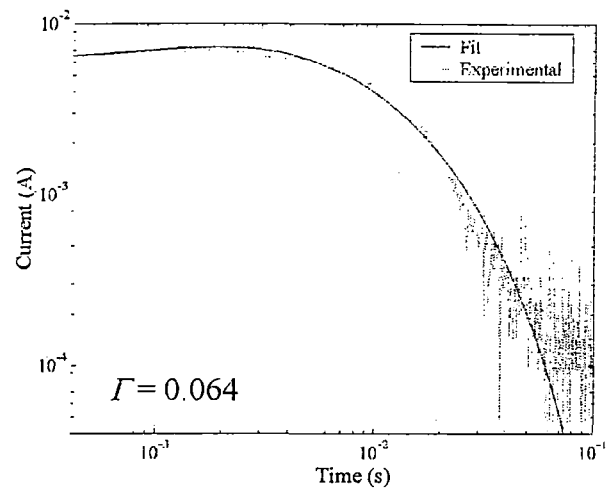
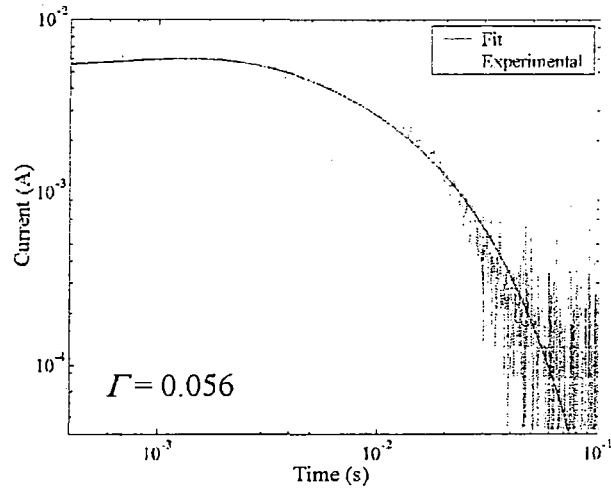
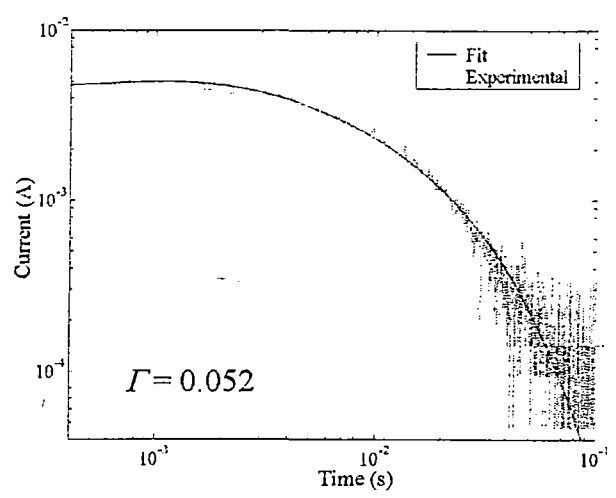
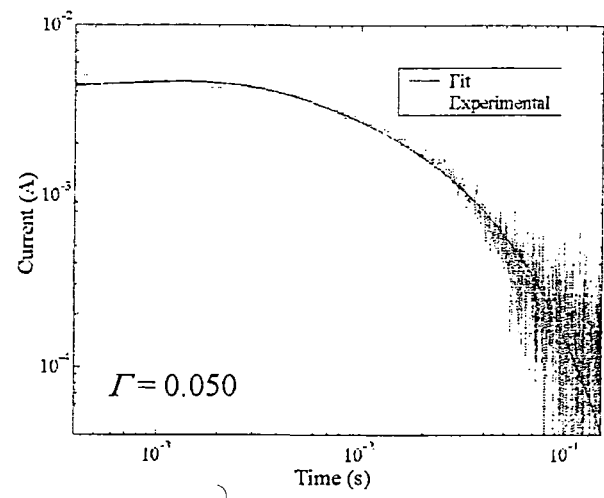
$$\bar{E} = \frac{v}{\mu_o} \quad (8.6)$$

Figure 8.6 muestra los datos experimentales presentados en Fig. 7.10, además de las curvas de ajuste obtenidas usando la expresión 8.2. Los parámetros de  $N$ ,  $D$  y  $\bar{E}$  así también como la proporción de gases  $O_2/Ar$  se muestra en la Fig. 8.7.

Es razonable esperar que una proporción baja de  $O_2/Ar$ , las películas presentarían mayor cantidad de defectos de oxígeno. Este efecto es muy fuerte para la película depositada a un valor de proporción de gases de 0.050, que además presenta un color azul-plomiso que es una característica típica para la fase rutilo del  $TiO_2$  con una población alta de donadores [Bogomolov, 1968]. Las vacancias de los oxígenos son asociadas con los electrones en estados localizados que dan lugar a la absorción de polaron pequeño [Bogomolov, 1968]; los datos teóricos y experimentales estaban en muy buen acuerdo. Las películas depositadas entre proporciones de gases de 0.052 y 0.056 también presentan una tendencia pequeña a la absorción de polaron, pero este efecto no se vio claramente debido a los efectos de la interferencia ópticos. Las películas depositadas entre proporciones de gases  $O_2/Ar$  entre 0.064 y 0.072 muestran colas de Urbach en sus bandas ópticas prohibidas, probablemente debido a los estados desocupados debajo de la banda de conducción; este efecto se observa típicamente en los materiales desordenados [Skettrup, 1978][Cody, 1981]. Los datos indican que la densidad de estados localizados disminuye con el aumento de la proporción de gases  $O_2/Ar$ , es decir cuando las películas se vuelvan más estequiométricas.

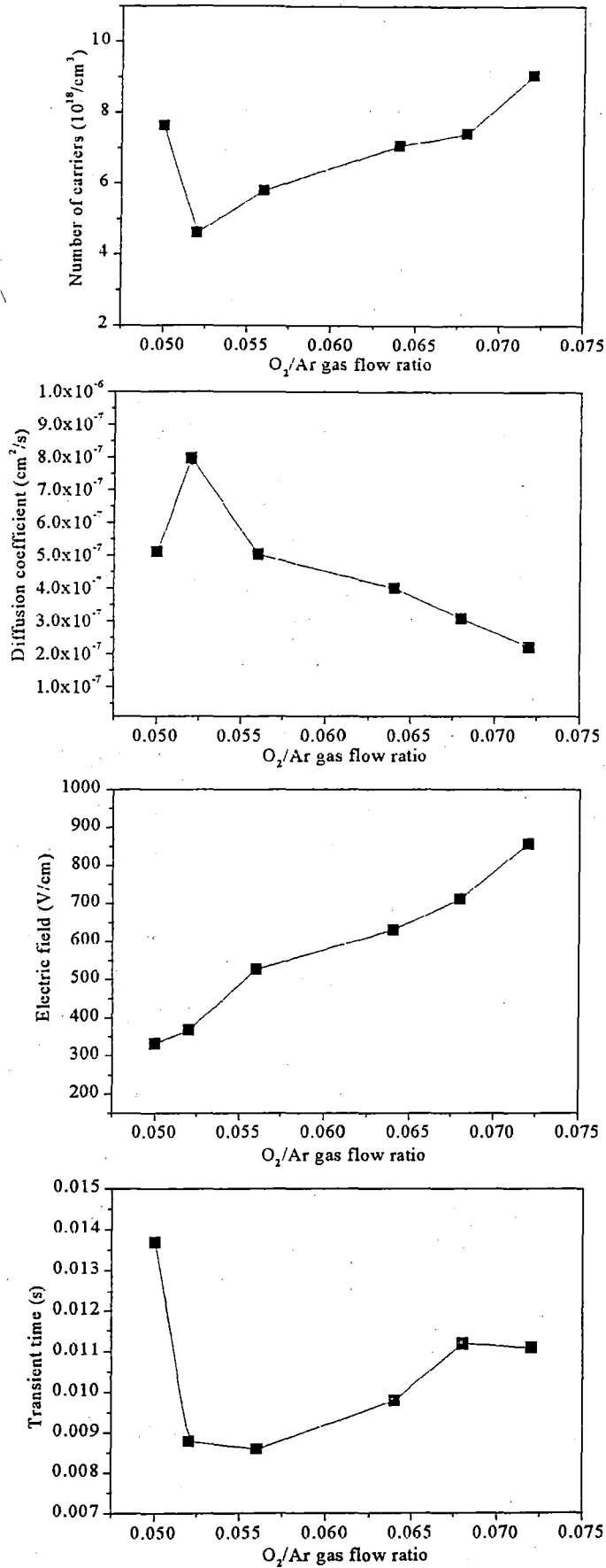
Las medidas de fotocorriente en función del tiempo dan solo una clara diferencia cuando se evaluó en una escala muy pequeña, debido a que se observa un "componente rápido". Esta señal puede estar relacionada a efectos de recombinación después de la excitación con el láser. Para la película depositada a una proporción de 0.050 este pico es muy pronunciado y para las películas depositadas a valores de 0.052 y 0.054 también es visible aunque más débil. Los procesos de recombinación pueden ser una indicación de que estas películas tienen una cantidad significativa de estados localizados o que los portadores se entrampan en los estados polarónicos. Las películas depositaron a proporciones de gases  $O_2/Ar$  de 0.064 y 0.072, solo muestran la presencia de un pico llamado "componente lento" debido a que su decaimiento está en el rango del curso de segundos.

Las medidas de fotocorriente pueden ser ajustadas a un proceso clásico de difusión. Los valores obtenidos para el número de portadores aumentan con la proporción de gases  $O_2/Ar$ , excepto para la película depositada a un valor de



**Figure 8.8.** *Fotocorriente en función del tiempo para películas de óxido de titanio depositadas a diferente relación de gases  $O_2/Ar$ .*





**Figure 8.9.** Número de portadores ( $N$ ), coeficiente de difusión ( $D$ ), campo eléctrico ( $\bar{E}$ ) y corriente de tránsito ( $\tau_s$ ) para películas de óxido de titanio depositadas de diferente relación de gases  $O_2/Ar$ .

O<sub>2</sub>/Ar de 0.050 en cual muestra una cantidad de portadores muy grande. El coeficiente de difusión y el tiempo tránsito también dan indicaciones de dos tipos diferentes de conducción. Por lo que se propone un mecanismo de saltos al nivel de Fermi para las películas depositadas a una proporción de gases entre 0.052 y 0.072, mientras se propone un proceso de atrapado para la única película (O<sub>2</sub>/Ar = 0.050) que presenta un proceso polarónico muy bien definido

El modelo de difusión aplicado considera propuesto un componente del campo eléctrico que - aunque muy pequeño - debe distribuirse en la película. Argumentos para la ocurrencia y distribución de este campo eléctrico pueden encontrarse trabajos anteriores relacionados a películas coloidales ideales compuestas por las columnas [Zaban, 1997].

Anteriormente se han estudiado películas de óxido de titanio preparadas de coloides [Solbrand, 1997] por técnicas similares a las usadas para caracterizar las películas obtenidas por "sputtering", por lo que es de gran interés comparar algunos de los resultados obtenidos. Por ejemplo la principal similitud entre los dos modelos que se presentan para estos dos tipos de películas se basa en procesos de difusión, pero por otro lado en las películas depositadas por "sputtering" se considera un componente del campo eléctrico que es despreciado en las películas depositadas de coloides. Mas de estas diferencias se presentaran en el siguiente capítulo.

## Referencias

1. D. R. Lide, ed., Handbook of Chemistry and Physics, CRC, Boca Raton, 1992.
2. R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2:500 (1984).
3. T. B. Massalki, ed., Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. II, American Society for Metals, Ohio, 1986.
4. Y. Takahashi, H. Suzuki, and M. Nasu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 81:3117 (1985).
5. C. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shoklover, and M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.* 80:3157 (1997).
6. S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, and S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem.* 98:5552 (1994).
7. W. Gao, S. H. Lee, J. Bullock, Y. Xu, D. K. Benson, S. Morrison, and H. M. Branz, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 59:243 (1999).
8. G. Pfister and H. Scher, *Adv. Phys.* 27:747 (1978).
9. J. Haus and K. Kehr, *Phys. Rep.* 150:263 (1987).
10. J.-P. Bouchaud and A. Georges, *Phys. Rep.* 195:127 (1990).

11. A. I. Rudenko and V. I. Arkhipov, *Phil. Mag.* 39:465 (1979).
12. V. N. Bogomolov, E. K. Kudinov, D. N. Mirlin, and Y. A. Firsov, *Fiz. Tverd. Tela* 9:2077 (1968) [*Soviet Phys. Solid State* 9, 2502 (1968)].
13. V. N. Bogomolov and E. K. Kudinov, *Phys. Stat. Sol.* 27:443 (1968).
14. T. Skettrup, *Phys. Rev. B* 18:2622 (1978).
15. G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein, *Phys. Rev. Lett.* 47:1480 (1981).
16. A. Zaban, A. Meier, and B. Gregg, *J. Phys. Chem. B* 101:7985 (1997).
17. A. Solbrand, H. Lindström, H. Rensmo, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, and S. Södergren, *J. Phys. Chem. B* 101:2514 (1997).

## CAPÍTULO 9

### CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

#### 9.1. Conclusiones

Películas de óxido de titanio fueron depositadas por la técnica de “sputtering” sobre  $\text{SnO}_2\text{:F}$ . La manera en que las películas crecen es soportada por los modelos de estructura de zona propuesto para las películas depositadas por “sputtering”.

Las películas fueron incorporadas en una célula solar sensibilizada. Las películas de óxido de titanio presentaron una novedosa microestructura denominada columnar penniforme, que se caracterizó por ser muy porosa y por lo tanto facilitar la incorporación de moléculas de colorante como la interacción del electrólito con la película sensibilizada. La eficiencia celular solar fue casi tan alta como en el caso de los dispositivos basados en óxido del titanio preparado de coloides (~ 7%) ofreciendo así una ruta alternativa para las fabricación de células solares sensibilizadas.

Un modelo de difusión se propuso para las películas depositadas con proporciones diferentes de  $\text{O}_2/\text{Ar}$ .

Los óxidos del titanio preparado por la técnica de “sputtering” y técnicas coloidales presentan similitudes, entre las que se puede mencionarse:

- Poseen factores de rugosidad similares (más de 1000 según los cálculos de voltametría cíclica).
- La cantidad de colorante es similar para películas de espesores diferentes.
- La estructura muy abierta para ambos tipos de películas de óxido de titanio facilita la movilidad del electrólito en el sistema.
- Modelos de difusión han sido aplicados para ambos sistemas.

Entre las diferencias puede mencionarse que las películas depositadas por “sputtering” tienen:

- una respuesta más sensible al campo eléctrico
- el transporte del electrón más es mas lento
- las propiedades de adherencia son buenas

- la absorbancia es mayor
- predominancia de la fase rutilo con relación a la fase anatasa.
- la microestructura es más compacta cerca del sustrato
- Poseen continuidad eléctrica a través de todo el espesor de la película

## 9.2. Las sugerencias para el trabajo del futuro

Esto es la primera investigación sistemática que involucra óxido del titanio preparado por "sputtering" para su uso en células solares sensibilizadas con colorante. Así que, creo que es el principio de una área muy fecunda. Se han evaluado las propiedades de caracterización más importantes del óxido de titanio y su correspondiente eficiencia como celda solar. Pero aun hay varios estudios experimentales y teóricos que podrían realizarse. Para ese propósito me gustaría hacer las sugerencias siguientes que consideran dos puntos de vista: la investigación básica y la investigación aplicada.

La investigación básica:

- El modelo de difusión presentado puede mejorarse analizando la influencia del voltaje aplicado en detalle, la intensidad de iluminación, la temperatura de la célula, la conductibilidad del electrolito y la influencia de los iones en el electrolito. Claro también sería muy interesante evaluar algunos de estos parámetros con las mismas películas en una condición seca y averiguar si estos resultados corresponden al mismo caso de difusión o si una desviación se observa.
- Se necesitan más estudios estructurales para relacionar las condiciones de preparación con la cinética del crecimiento de la película
- La espectroscopia de fotocorriente de intensidad modulada ha sido una técnica muy útil por un entender el fenómeno de transporte en las películas depositadas de coloides. Ésta también puede ser una técnica importante a ser aplicada a las películas de óxido de titanio preparadas por "sputtering".
- Se necesita un estudio detallado de la estequiometría de las películas depositadas con proporciones diferentes de  $O_2/Ar$ .

- Sería interesante estudiar la influencia de diferentes dopantes en las propiedades de transporte de las películas.

La investigación aplicada:

- Ni el máximo para la eficacia de la conversión fotoeléctrica, ni el máximo en la conversión fotón incidente – corriente han sido alcanzados. Por consiguiente películas mas gruesas podrían dar valores mayores de eficiencia.
- Se podrían emplear mas de dos blancos de titanio durante el crecimiento de las películas para que estas sean preparadas en menor tiempo
- Una aplicación muy interesante podría ser el uso de las películas sensibilizadas para alimentar los sistemas electrocrómicos.
- Deben realizarse pruebas de estabilidad y durabilidad.
- Se sabe que actualmente el colorante que ofrece mejor eficiencia solar es el denominado “colorante negro”, por lo que este colorante también debe ser probado en las células solares basándose en películas depositadas por “sputtering”
- Debe evaluarse la posibilidad de usar electrolitos sólidos en estos sistemas
- Diversos óxidos tales como el de zinc y tungsteno también presentan buenas propiedades fotoelectroquímicas, porque que seria interesante probar su preparación empleando la técnica de sputtering para estos óxidos.